

# 太陽電池用シリコンバルク多結晶の結晶成長過程における組織および欠陥発生制御に関する研究

著者	高橋 勲
学位授与機関	Tohoku University
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/48224">http://hdl.handle.net/10097/48224</a>

博士論文

太陽電池用シリコンバルク多結晶の  
結晶成長過程における  
組織および欠陥発生制御に関する研究

東北大学大学院

理学研究科 物理学専攻

高橋 勲

平成21年



# 目次

第1章	序論	1
1.1	背景	1
1.1.1	多結晶 Si 太陽電池	1
1.1.2	Si バルク多結晶の高品質化	2
1.1.3	Si バルク多結晶の結晶成長過程	3
1.2	目的	4
1.3	論文の構成	5
1.4	結晶欠陥	6
1.4.1	粒界	6
1.4.2	転位	8
1.4.3	点欠陥	14
1.5	Si バルク多結晶の組織と太陽電池特性との関係	15
	第一章 参考文献	17
第2章	結晶の評価手法	21
2.1	SEM-EBSP 法による結晶方位分布の測定	21
2.1.1	SEM-EBSP 法の原理	21
2.1.2	測定方法	22
2.2	X 線回折法	23
2.2.1	X 線回折法の原理	23
2.2.2	X 線回折装置	24
2.3	エッチピット密度測定	25
2.3.1	エッチング方法	25
2.3.2	エッチピット密度分布の測定	26
2.4	少数キャリア拡散長測定	27
2.4.1	測定の原理	27
2.4.2	SPV 測定装置	29
2.5	Photoluminescence(PL) イメージ測定	30
2.6	Electroluminescence(EL) イメージ測定	31
2.7	太陽電池の作製方法	32
	第二章 参考文献	35



<b>第 3 章</b>	<b>多結晶に特有な転位発生メカニズムの解明</b>	<b>37</b>
3.1	はじめに	37
3.2	複合種結晶を用いた成長	38
3.2.1	複合種結晶の作製方法	38
3.2.2	垂直ブリッジマン成長	39
3.2.3	モデル結晶の成長結果：結晶方位分布	41
3.2.4	モデル結晶の成長結果：X線回折	42
3.2.5	モデル結晶の成長結果：転位密度の分布	43
3.2.6	モデル結晶の成長結果：X線回折のピーク位置分布	44
3.3	有限要素応力解析	45
3.3.1	3次元有限要素法計算方法	45
3.3.2	モデル結晶での転位発生と計算結果との比較	47
3.3.3	キャスト法で成長させた試料での転位発生と計算結果との比較	48
3.4	まとめ	49
	<b>第三章 参考文献</b>	<b>51</b>
<b>第 4 章</b>	<b>転位発生を抑制する理想的な結晶組織の解明</b>	<b>53</b>
4.1	はじめに	53
4.2	結晶粒方位とせん断応力との関係	53
4.2.1	単結晶モデル	53
4.2.2	多結晶モデル	56
4.3	粒界性格とせん断応力との関係	57
4.3.1	計算パラメータ	57
4.3.2	様々な方位でのせん断応力計算結果	58
4.4	転位発生を抑制する理想的な結晶組織の解明	59
4.4.1	デンドライト成長を利用した組織制御法の提案	59
4.4.2	デンドライトの方位関係を用いた計算	60
4.5	まとめ	61
	<b>第四章 参考文献</b>	<b>63</b>
<b>第 5 章</b>	<b>デンドライト成長を利用した結晶組織の制御と結晶欠陥との関係</b>	<b>65</b>
5.1	はじめに	65
5.1.1	デンドライト利用キャスト成長法	65
5.2	浮遊キャスト成長法	67
5.2.1	融液上部からの核形成	67
5.2.2	浮遊キャスト法の成長方法	69
5.2.3	浮遊キャスト成長結果：成長の挙動	70
5.2.4	浮遊キャスト成長結果：従来法との結晶組織の比較	72
5.3	デンドライトの組織と転位発生	75
5.3.1	デンドライトの接触角と転位密度	75

5.3.2	デンドライトの接触角とすべり面上のせん断応力との関係 . . . . .	76
5.4	デンドライトの組織と粒界エネルギー . . . . .	78
5.4.1	粒界エネルギー計算方法 . . . . .	78
5.4.2	粒界エネルギー計算結果 . . . . .	79
5.5	まとめ . . . . .	82
第五章 参考文献		83
第 6 章	太陽電池の作製過程での結晶欠陥と不純物との関係	85
6.1	はじめに . . . . .	85
6.1.1	ゲッターリング過程 . . . . .	85
6.2	ゲッターリングの実験方法 . . . . .	87
6.3	結晶組織とゲッターリング効果 . . . . .	88
6.3.1	結晶組織とゲッターリング前後の電気的特性の分布 . . . . .	88
6.3.2	結晶欠陥の種類とゲッターリング前後の電気的特性 . . . . .	91
6.3.3	デンドライトの接触角とゲッターリング前後の PL コントラスト . . . . .	92
6.4	基板全体での結晶欠陥の密度とゲッターリング効果 . . . . .	93
6.4.1	試料の結晶欠陥密度 . . . . .	93
6.4.2	ゲッターリング効果の比較 . . . . .	94
6.4.3	太陽電池特性 . . . . .	95
6.5	まとめ . . . . .	96
第六章 参考文献		97
第 7 章	結論	99
7.1	高品質な Si バルク多結晶作製のための指針 . . . . .	101
謝辞		103
付 録 A	Tersoff のポテンシャル	109
付 録 B	太陽電池動作原理	111
Appendix 参考文献		117



# 第1章 序論

## 1.1 背景

### 1.1.1 多結晶 Si 太陽電池

地球環境問題、エネルギー枯渇の問題は人類が直面している最も大きな課題である。これらを解決するためには、現在の化石燃料によるエネルギー供給から、クリーンで半永久的に地球に降り注ぐ太陽光のエネルギーを利用する以外に方策はない。図 1.1 は、再生可能エネルギーの種類別に利用できる太陽光のエネルギーの割合を示している。再生可能エネルギーの中でも、太陽電池は太陽光のエネルギーの半分程度を利用することができ、そのエネルギーのわずか 0.02% だけで世界の消費エネルギーのすべてを賄うことができる。したがって、化石燃料の代替エネルギーとして最も有力なものは、太陽電池による発電である。しかし、太陽電池によるエネルギー供給量は、2005 年時点で世界の総エネルギー消費量の 0.1% 程度でしかなく [2]、今後その供給量を爆発的に増加させる必要がある。

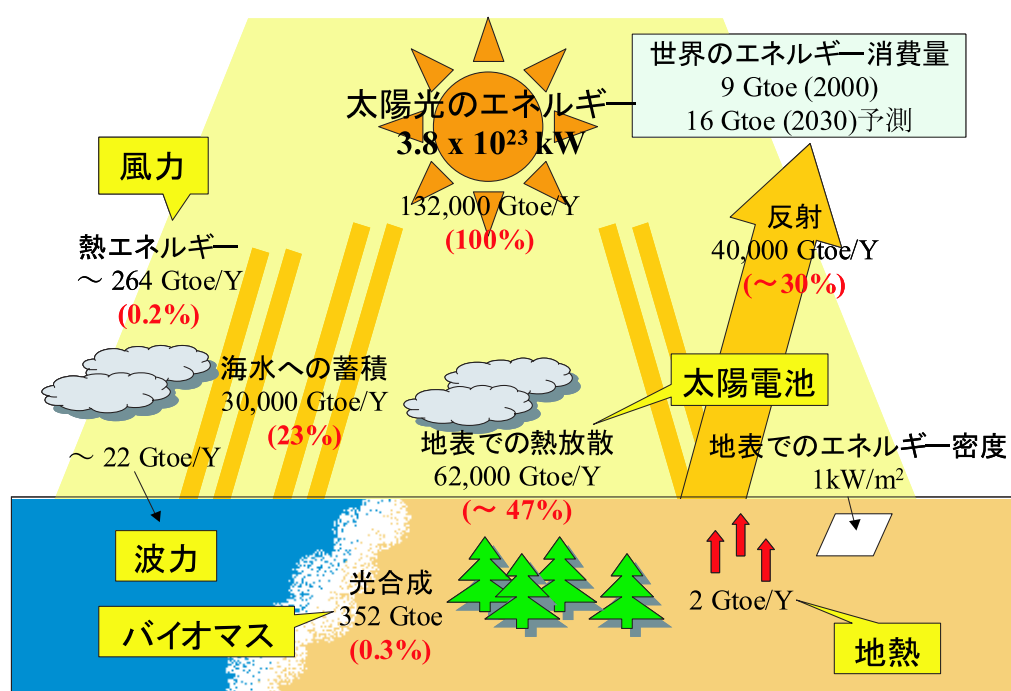


図 1.1 太陽光のエネルギーの利用配分 (toe:ton of oil equivalent) [1]

## 第1章 序論

太陽電池の材料には、結晶系 Si、薄膜系 Si、化合物系、有機物系など、様々なものが存在するが、全世界のエネルギーを賄えるほどのエネルギーを発電するには、原料が豊富で、生産性が良く、環境に対して負荷の小さい安全なものでなければならない。さらには、作製コストが低く、太陽光のエネルギーから電気エネルギーに変換する際の効率の高いものが切望される。これらの要請を鑑みると、地球上で2番目に多い元素で、安全で、実績のある結晶系 Si を用いた太陽電池が材料として最適であると考えられる。実際、2008年度の太陽電池の生産量の80%以上を結晶系 Si が占めている [3]。

結晶系 Si は、Si バルク単結晶と Si バルク多結晶の2種類が存在する。一般に、単結晶 Si は Czochralski 法 (CZ 法) により作製され、それを用いた太陽電池の変換効率は高いが、作製コストも高く、そのことが克服すべき課題とされている。しかし、CZ 法は長年多くの研究が行われてきた完成度の高い成長法であるため、今後の改善は大変困難である。これに対し多結晶 Si は、後述する一方向キャスト成長法などにより、メートルスケールのルツボを使って一度に大容量の結晶を作製する。このため、作製コストは安いですが、結晶内に多数の結晶欠陥が存在するため、太陽電池の効率が低いことが問題である。多結晶太陽電池の変換効率向上に対する研究は、結晶から太陽電池への作製プロセスに関するものが大半であり [4]-[9]、結晶の高品質化に着目したものはあまりない。さらに、多結晶の高品質化に対するアプローチは、インゴットの大型化による結晶粒の粗大化や、ルツボ、離珪剤、原料 Si の高純度化による不純物の低減などが主であり、結晶組織の制御や粒界、転位密度の低減などは未だ行われていない。これはキャスト法が不均一核形成からの成長であることや、結晶欠陥の発生メカニズムが解明されていないことに起因する。しかし、結晶成長物理学の知見を用いることで、結晶組織の制御、結晶欠陥密度の低減という多結晶の高品質化を達成することが可能であると考え、本研究では結晶の高品質化による多結晶太陽電池の高効率化を目指した。

### 1.1.2 Si バルク多結晶の高品質化

本研究において、多結晶の高品質化とは結晶組織の制御と結晶欠陥密度の低減を行うことである。結晶組織とは、結晶粒方位と粒界性格を指し、組織の制御とは、方位をキャストの成長方向に対しそろえることや、粒界を電氣的不活性なものにすることである [10, 11]。また、結晶欠陥とは、粒界、転位、不純物を指し、これらは太陽電池動作の際に次のような悪影響を与える。(第1.4節で多結晶中の欠陥について詳細を述べる。) 図1.2は最も基本的な太陽電池の構造を示す。pn 接合を作製した表面に反射防止膜を作製し、その後、表面と裏面に電極を焼成した構造である。太陽電池は、光吸収によるキャリアの生成、pn 接合界面までのキャリアの輸送および、pn 接合でのキャリアの分離という過程で動作する。これらの過程の中で、結晶欠陥は光生成キャリアの輸送の際、キャリアの再結合サイトとして [12, 13]、またはキャリア分離後の多数キャリアのリーク源として働き [14, 15]、太陽電池の効率を低下させる。(結晶欠陥と太陽電池特性との関係については第1.5節で述べる。)

本研究では、結晶組織の制御と欠陥密度の低減を行うために、結晶成長過程に着目した。なぜならば、組織の決定や欠陥の発生は結晶成長過程で起こるためである。

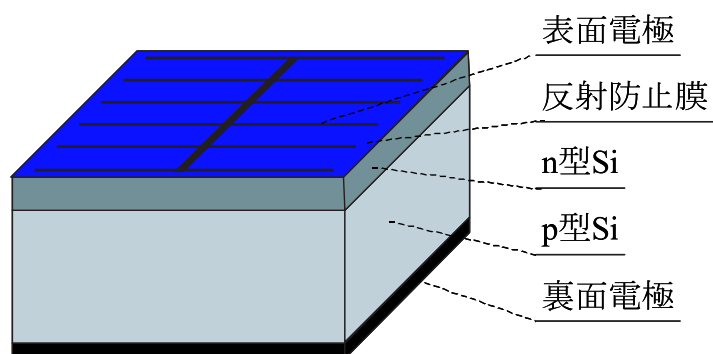


図 1.2 太陽電池の構造

### 1.1.3 Si バルク多結晶の結晶成長過程

現在の Si バルク多結晶は主に一方向キャスト成長法により作製される。一方向キャスト成長法とは、図 1.3 のように離珪剤を内面に塗布したルツボの中に Si 融液を満たし、温度勾配を与えた条件下で冷却し、結晶をルツボの底から上方へ一方向に成長させる方法である。この一方向キャスト成長法では、組織や欠陥の形成に関し次のような物理現象が推定される。

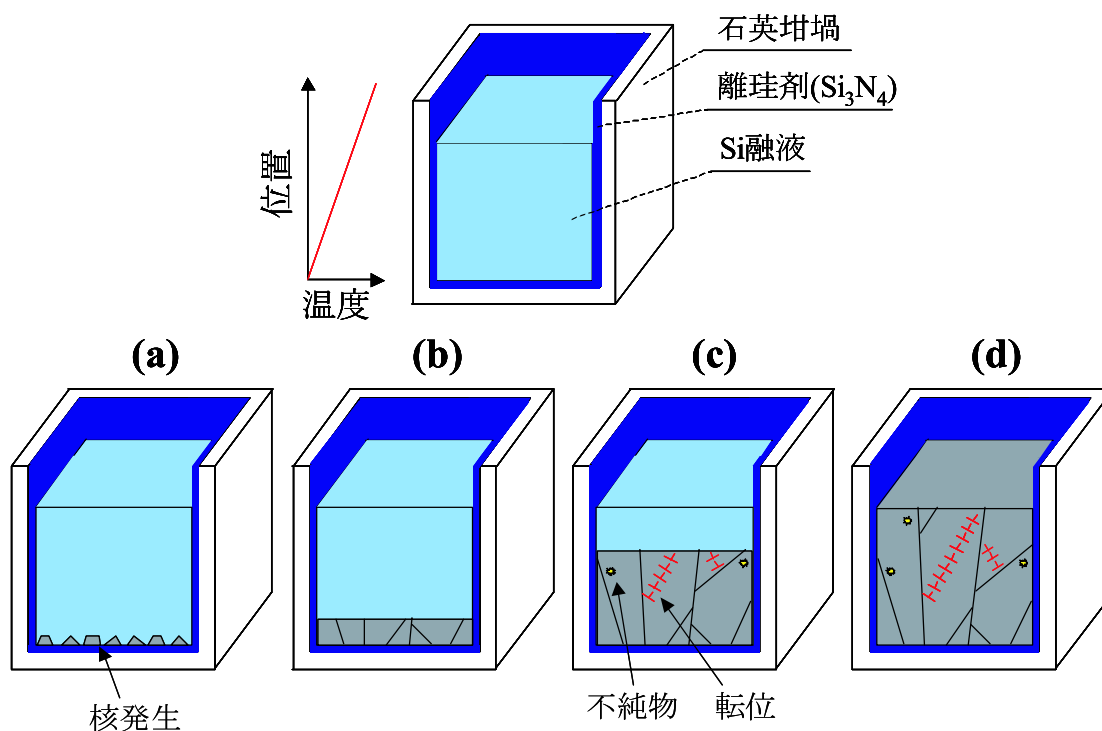


図 1.3 一方向キャスト成長法の成長過程

(a) 核形成過程、(b) 粒界形成過程、(c) 一方向凝固過程、(d) 冷却過程

## 第1章 序論

キャスト法では炉内の温度がルツボの底で最も低いため、図 1.3(a) のようにルツボ底で核形成が起こる。このとき、ルツボ内面には離珪剤が塗布されているため、離珪剤上で多数の核が不均一に発生する。これらの核が互いに接触し粒界が形成される (図 1.3(b))。これまでの段階によって、核の方位が結晶粒の方位となり、結晶粒が接触する境界が粒界となる。ルツボ底で決定した結晶組織はその後、上方への一方向凝固過程 (図 1.3(c)) で受け継がれ成長する。この一方向凝固過程において粒界は分裂や時に合体を繰り返し、変化する。また、転位は様々な要因で発生すると考えられるが、発生メカニズムが完全に解明されているわけではない。一方、ルツボ、離珪剤や原料の融解過程で炉内から混入した不純物は、成長と共に凝固偏析を起こす。大部分の不純物は偏析係数が 1 より小さいために結晶内にはあまり取り込まれず、融液に吐き出される。そして、成長するにしたがい、融液中の不純物濃度は増加する。また、結晶中に取り込まれ固溶限界に達した不純物は析出物となる。さらに、徐冷過程 (図 1.3(d)) において、離珪材等に含まれる不純物が凝固後の結晶中に熱拡散により混入する。これらの不純物が太陽電池の変換効率や歩留まりの低下を引き起こす。

このようにキャストの成長過程では多様な物理現象が複合して起こるため、多結晶の高品質化を行うには革新的なアイデアが必須である。

## 1.2 目的

本研究の目的は、「Si バルク多結晶の成長過程における結晶組織の制御、および結晶欠陥発生メカニズムの解明とその密度の低減」である。そのために、以下の事項を解明した。

- 結晶に特有な転位発生のメカニズム
- 転位発生を抑制する理想的な結晶組織
- デンドライト成長を利用した結晶組織の制御と結晶欠陥との関係
- 太陽電池の作製過程での結晶欠陥と不純物との関係

これらが解明できれば、単結晶に匹敵する高効率な多結晶太陽電池を作製するための具体的な指針を示すことができ、太陽電池の飛躍的な普及に大きく貢献することができる。

## 1.3 論文の構成

以下に本論文の構成を示す。

### 第一章 序論

本研究の背景、目的および、本研究に関連する基礎知識を述べる。

### 第二章 結晶の評価手法

本研究で用いた結晶の評価装置の原理および、実験方法の詳細を述べる。

### 第三章 多結晶に特有な転位発生のメカニズムの解明

結晶方位や粒界に着目した転位発生のメカニズムの解明を、複合種結晶を用いたモデル結晶の成長実験、および、3次元有限要素法による応力解析により行う。

### 第四章 転位発生を抑制する理想的な結晶組織の解明

第三章で得られた知見を元に、組織制御による転位発生の抑制というアプローチを着想した。そのための基礎知識として、結晶組織とせん断応力との関係を解明する。そして、せん断応力の小さい、理想的な結晶組織を明らかにする。

### 第五章 デンドライト成長を利用した結晶組織の制御と結晶欠陥との関係

デンドライト成長による結晶組織の制御を目的とし、新規成長方法である浮遊キャスト成長法を考案した。そして、デンドライトの組織と転位発生、粒界エネルギーとの関係を解明する。

### 第六章 太陽電池の作製過程での結晶欠陥と不純物との関係

太陽電池の作製過程で起こるゲッタリングの効果と粒界や転位との関係について述べる。

### 第七章 結論

本論文の結論を述べる。



## 1.4 結晶欠陥

### 1.4.1 粒界

粒界は、結晶方位の異なった2つの結晶粒の境界でできる2次元の欠陥であり、図1.4のように、5つの自由度を持つ。5つの自由度のうちの3つは、粒界を挟む2つの結晶粒のx、y、z方向に関する相対方位差で、残り2つはそれぞれ、結晶粒が接する面の法線方向に関する自由度である。粒界の定義は一般的に、対応格子理論[16]が用いられる。

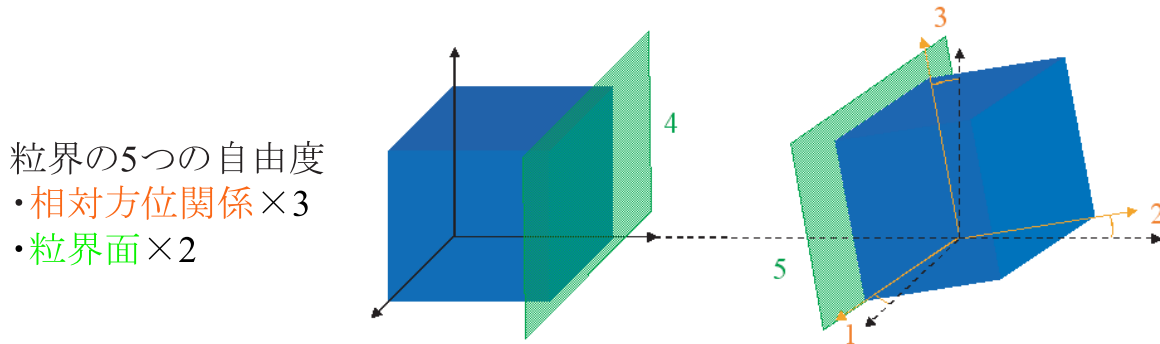


図 1.4 粒界の自由度

#### 対応格子理論

対応格子理論では、粒界を構成する2つの結晶粒の格子点の対称性を $\Sigma$ 値とよばれる数値で表す。 $\Sigma$ 値は次のように定義する。図1.5のように、粒界を成す2つの結晶粒の格子を重ね合わせると、それぞれの格子点を重ねる点が存在する。この格子が周期的に重なり合った点に対応格子点といい、この格子点により構成される格子を対応格子 (coincidence site lattice ; CSL) という。 $\Sigma$ 値は、式(1.1)のように対応格子の単位胞の体積を元の格子の単位胞の体積で割った値で定義され、必ず奇数の値となる。 $\Sigma$ 値が偶数になる時は、さらに小さな体積の対応格子の単位胞があることを意味している。また、 $\Sigma$ 値が小さいほど、粒界の対称性は高く、そのエネルギーは小さい。

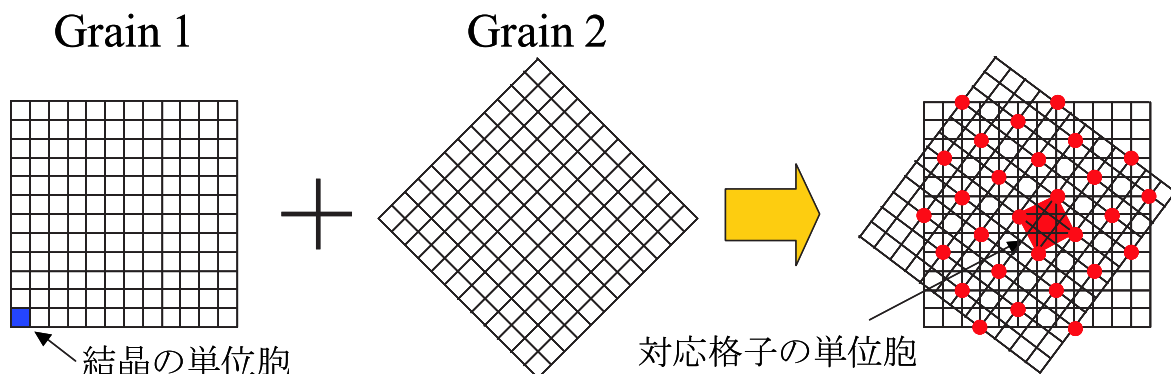


図 1.5 対応格子理論

$$\Sigma = \frac{\text{対応格子の単位胞の体積}}{\text{結晶の単位胞の体積}} \quad (1.1)$$

多結晶 Si では  $\Sigma 27$  より大きな粒界になるとその対称性が小さく、また格子点の周期も大きくなるため、電気的特性などの物性に大きな違いが見られなくなる。そのため、このような粒界はランダム粒界として一義的に分類される。実際、多結晶 Si において  $\Sigma$  値別に電気的特性が調べられており、次のことが報告されている [10]。  $\Sigma$  値が大きい粒界ほど電気的に活性であり、ランダム粒界は特に活性となる。また、  $\Sigma 3$  粒界は極めて不活性な粒界であり、電気的特性にはほぼ影響を及ぼさない。

対応格子は元の結晶格子と相似形になるため、対応粒界同士が交わってできる粒界や対応粒界が分かれてできた 2 本の粒界は対応粒界となる。そして、そのような粒界の  $\Sigma$  値は図 1.6 のような関係にある。例えば、  $\Sigma a$  の粒界と  $\Sigma b$  の粒界が交わり  $\Sigma c$  の粒界が形成されたとすると、  $c = ab$  または、  $c = a/b$  の関係が成り立つ。多結晶 Si では、  $\Sigma 3$  粒界のエネルギーが非常に小さいため、結晶中に多くの  $\Sigma 3$  粒界が見られる。そして、この  $\Sigma 3$  から分裂した  $\Sigma 9$ 、  $\Sigma 27$  粒界も頻繁に見られる。しかし、それ以外の  $\Sigma 5$  や  $\Sigma 7$  などの低  $\Sigma$  値粒界はあまり観察されない [18]。

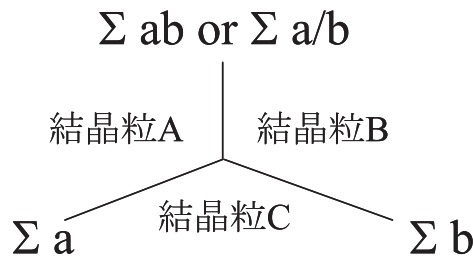


図 1.6 対応粒界同士が交わる粒界

#### 亜粒界

対応格子理論では、粒界を構成する 2 つの結晶粒の方位差が大きな大角粒界を対象とする。一方、方位差が約  $10^\circ$  以下の粒界は亜粒界 (subgrain boundary)、あるいは小角粒界 (small angle grain boundary) と呼ばれ、その構造は図 1.7 のように転位列で記述される [17]。ここで、亜粒界の相対方位差を  $\theta$ 、転位のバーガスベクトルの大きさを  $b$  とすると、亜粒界に並んだ転位の間隔  $D$  は次式 (1.2) で与えられる。亜粒界は大角粒界で最も電気的に活性なランダム粒界よりも活性である [11]。従って、亜粒界の密度を低減することは太陽電池用の多結晶 Si にとって非常に重要な課題である。

$$D = \frac{b}{2\sin(\theta/2)} \quad (1.2)$$

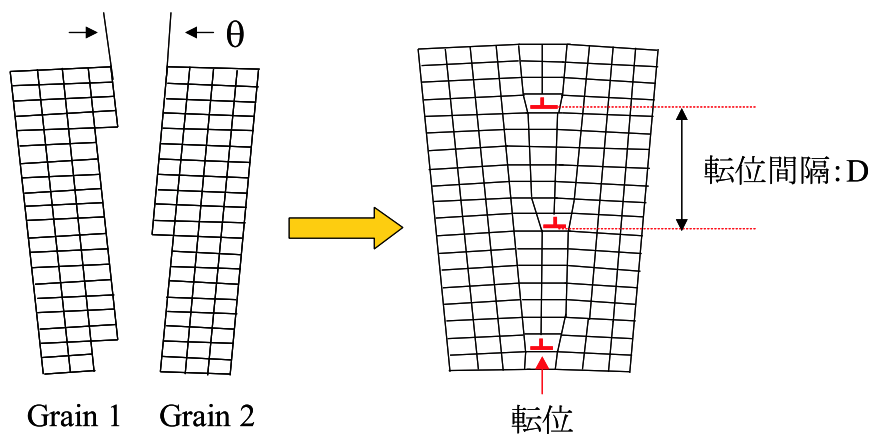


図 1.7 亜粒界の構造

### 1.4.2 転位

転位とは、図 1.8 のような、完全結晶の一部に余分な半原子面 (extra half plane) を挿入したような構造を持つ線状の欠陥である。また、その半原子面の終端の線状の切れ目を転位線と呼ぶ。転位は、図 1.8 のように結晶にせん断応力が働いた結果、結晶の一部がずべることで形成される。このすべり変形は結晶のある特定な結晶面 (すべり面) 上で、特定な結晶方向 (すべり方向) に沿って起こる現象である。また、そのすべり変位の大きさと方向はバーガースベクトル  $\vec{b}$  で定義される。Si のすべり変形は、最稠密面である  $\{111\}$  面に沿って  $(a/2) < 1\bar{1}0 >$  のバーガースベクトルを持つ転位で進行する。転位はバーガースベクトルの方向と転位線方向より区分され、両者が互いに垂直なものを刃状転位、平行なものをらせん転位と呼ぶ。また、それらの特徴が合わさった混合転位も存在する。

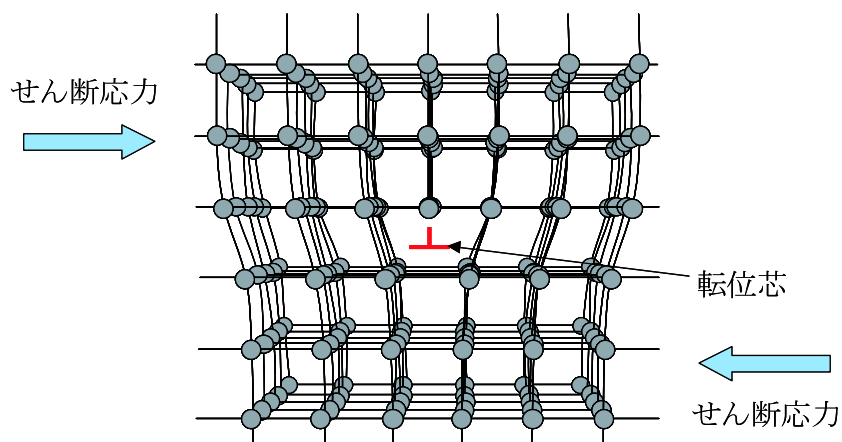


図 1.8 刃状転位の構造

転位の最も重要な役割は結晶の塑性を担うことである。結晶に外部応力を加えて変形させると、図 1.9 の O→A のように最初に見かけ上の弾性変形が始まり、応力の増加に比例してひずみが増加する。そして応力がある大きさ以上となると結晶が降伏し、塑性変形が

始まる。この点図 A を降伏点といい、そのときの応力を降伏応力と呼ぶ。一般に塑性変形では（図 1.9 の A→B）歪みにつれて応力が増加し、加工硬化が進行する。また、ひとたび塑性変形が起こると、例えば B 点に達した後に、応力を除荷しても、結晶は元の形には戻らずに塑性ひずみ OC が残る。

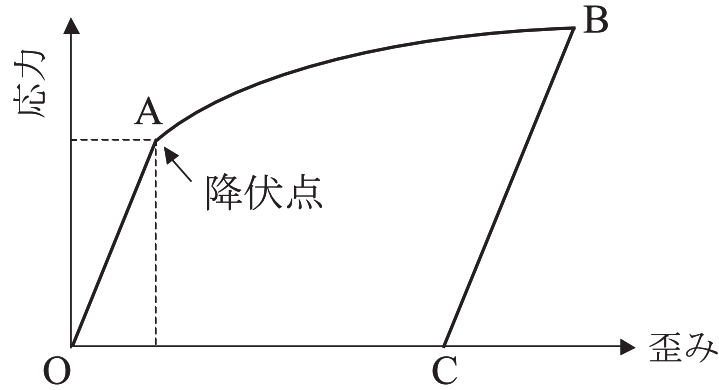


図 1.9 応力 ひずみ曲線の模式図

#### Si のすべり変形と転位の運動

Si は室温では非常に脆く、普通に応力を加えると塑性変形をすることなく {111} 面に沿って破壊する。しかし、温度が上昇するにつれ延性を示し始め、破壊する前に塑性変形が起きようになる（約 500℃）。結晶の塑性変形はほぼすべり変形によって進行する。そのすべり変形は転位のすべり運動を媒介として進行する。

ここで、結晶にある外部応力  $\tau_a$  が加わり、結晶が変形速度  $\dot{\epsilon}$  で変形する場合を考える。結晶の全変形速度  $\dot{\epsilon}$  は塑性変形速度  $\dot{\epsilon}_{pl}$  と弾性変形速度  $\dot{\epsilon}_{el}$  の和で表される。

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{pl} + \dot{\epsilon}_{el} \quad (1.3)$$

塑性変形速度  $\dot{\epsilon}_{pl}$  は転位の運動状態を結びつける式により、次のように表される。

$$\dot{\epsilon}_{pl} = N_m \bar{v} b \quad (1.4)$$

ここで  $N_m$  と  $\bar{v}$  はそれぞれ運動している転位の密度と平均速度であり、 $b$  はバーガースベクトルの大きさである。この式 (1.4) を用い、変形系の弾性定数を  $\xi$  とすると、式 (1.3) は次のようになる。

$$\dot{\epsilon} = N_m \bar{v} b + \tau_a / \xi \quad (1.5)$$

また、Si 中の転位の運動速度  $v$  は実験的に、せん断応力  $\tau$  と温度  $T$  の関数として以下のようになることが明らかにされている [19]。

$$v = v_0 \tau \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad (1.6)$$

## 第1章 序論

$v_0$  と  $Q$  は定数である。結晶中で多くの転位が運動する場合、転位は互いに相互作用し、その運動を阻害する。転位がそのような相互作用を乗り越えるために必要な応力  $\tau_i$  は、

$$\tau_i = Gb \sqrt{N_m}/\beta \quad (1.7)$$

である。ここで、 $G$  は結晶の剛性率、 $\beta$  は定数である。外部応力  $\tau_a$  はこのような応力と転位に運動させるために必要な応力、有効応力  $\tau_{eff}$  の和である。

$$\tau_a = \tau_{eff} + \tau_i \quad (1.8)$$

$\tau_{eff}$  を式 (1.6) の  $\tau$  に代入すると式 (1.4) の変形中の転位速度  $\bar{v}$  が得られる。ここで、運動している転位密度の増加速度  $\dot{N}_m$  は以下の仮定の下では、式 (1.9) のように表すことができる。すなわち、運動中の転位線上で増殖中心として働く部分は転位線の長さに比例し、かつ新しく作り出された転位線の長さの増加率は転位の運動速度に比例する。そして増殖中心となりうる配置を持った転位の部分の中で、実際に働くものの割合は有効応力に比例する。

$$\dot{N}_m = K\tau_{eff}N_m\bar{v} \quad (1.9)$$

Si の応力-ひずみ曲線は上の式 (1.5) ~ (1.9) のすべての式を使って2個の連立微分方程式 (1.10)、(1.11) を解くことによって理論的に導出することができる [20]。これらの式の変数は、温度  $T$ 、転位の運動速度  $v$ 、初期転位の密度  $N_m$  で、それ以外は Si や転位の種類に依存する定数である。

$$\frac{dN_m}{d\epsilon} = \frac{Kk_0}{\dot{\epsilon}} N_m (\tau_a - GbN_m^{1/2}/\beta)^{m+\lambda} \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad (1.10)$$

$$\frac{d\tau_a}{d\epsilon} = \frac{\eta}{\dot{\epsilon}} (\dot{\epsilon} - N_m v b) = \eta \left\{ 1 - \frac{k_0 b N_m (\tau_a - Gb \sqrt{N_m}/\beta)^m \exp(-Q/k_B T)}{\dot{\epsilon}} \right\} \quad (1.11)$$

これらの式では、結晶中のすべての転位が運動していると仮定し、変形前に結晶中には密度  $N_0$  の転位がすでに存在するとした。図 1.10 は、式 (1.10)、(1.11) から求めた応力-ひずみ曲線であり、(a) 温度  $T$ 、(b) 転位の運動速度  $v$ 、(c) 初期転位の密度  $N_0$  の依存性を示す。この計算で用いた定数は、 $G = 6.70 \times 10^{10}$ 、 $\beta = 3.3$ 、 $K = 3.1 \times 10^{-4}$ 、 $Q = 2.35$  (eV)、 $\lambda = 0.8$  である [21]。また図 1.10 で  $T$ 、 $v$ 、 $N_0$  が変数ではない場合の値は、 $T = 800$ 、 $v = 1.2 \times 10^{-4}$  ( $s^{-1}$ )、 $N_0 = 2 \times 10^4$  ( $cm^{-2}$ ) を使用した。図 1.10 は Si の変形特性が変形温度、変形速度、初期転位密度に影響することを示す。以下に応力-歪み曲線で起こる物理現象を順を追って説明する。

結晶が最初  $N_0$  の運動できる転位を含んでおり、一定速度  $\dot{\epsilon}$  の変形を与えられた場合を考える。始めのうちは転位の密度の増加  $N_m$  が少ないため、式 (1.5) の塑性ひずみの項  $\epsilon_{pl}$  が小さく、変形のほとんどが弾性変形速度  $\dot{\epsilon}_{el}$  によって進行する。従って、 $\tau_a$  が  $\epsilon$  に対して  $\xi$  に近い傾斜で急速に増加する。これが応力-歪み曲線の最初の立ち上がりである。応力が増大するに従い、転位速度が増大し、同時にその密度の増加が大きくなる。結果とし

て、 $\epsilon_{pl}$  が増加し、 $\epsilon_{el}$  の値が小さくなり、応力 ひずみ曲線の傾斜が緩やかになる。更に変形が進むと、 $\epsilon_{pl}$  が  $\epsilon$  に等しくなり、 $\tau_{el} = 0$ 、 $\tau_a = 0$  となって応力-ひずみ曲線の傾斜がゼロになる。この点を上降伏点とよぶ。 $N_m$  がさらに増加すると、 $\dot{\epsilon}_{pl} > \dot{\epsilon}$ 、 $\dot{\epsilon}_{el} \propto \tau_a < 0$  となり、傾斜が負となる。さらに転位密度が増え、式 (1.7) より転位間の相互作用  $\tau_i$  が大きくなり、式 (1.8) より再び  $\tau_a$  の値が  $\epsilon$  に対して増加する。そこで  $\tau_a$  が極小となる下降伏点が現れる。

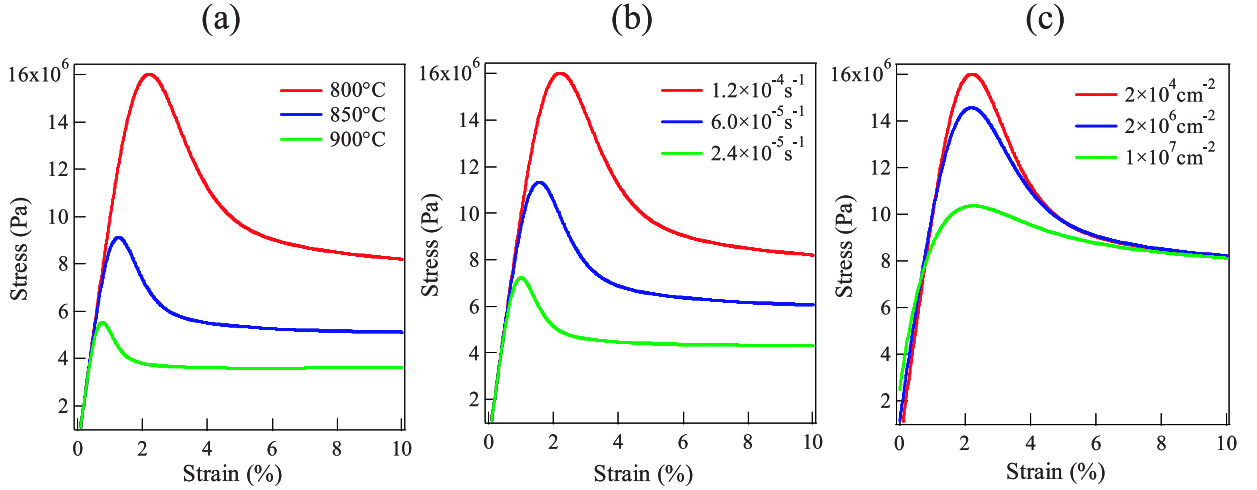


図 1.10 応力 - ひずみ曲線 (a) 温度依存性、(b) 転位運動速度依存性、(c) 初期転位密度依存性

#### 応力とひずみ

ある連続体固体中の点  $\vec{x}$  にあった点が変形後に  $\vec{x} + \vec{u}$  の点に移動したとする。このときベクトル  $\vec{u}$  を変位といい、 $\vec{u}$  の各成分を座標で偏微分したものを変形勾配と定義する。

$$\text{変形勾配} : \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (1.12)$$

ここで、変形勾配の対称成分をひずみ  $\epsilon_{ij}$ 、反対称成分を回転  $\omega_{ij}$  と定義する。

$$\epsilon_{ij} + \omega_{ij} \equiv \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (1.13)$$

$$\epsilon_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.14)$$

$$\omega_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.15)$$

歪みには応力と結びつく弾性ひずみ  $e_{ij}$  と、応力とは結びつかないひずみ（塑性ひずみ、熱膨張ひずみ、変体ひずみ）が存在する。



## 第1章 序論

物体を変形させるためには、圧力、引張力、せん断力などの力を与えなければならない。このとき、 $x_i$  方向に垂直な面に働く  $x_j$  方向の応力を  $\sigma_{ij}$  で表す。また、 $i = j$  の時の応力を垂直応力、 $i \neq j$  の時の応力をせん断応力と呼ぶ。弾性変形の場合は、応力  $\sigma_{ij}$  と弾性ひずみ  $e_{ij}$  の間にはフックの法則が成り立つと考える。

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= C_{ijkl} e_{kl} \\ e_{ij} &= C_{ijkl}^{-1} \sigma_{kl}\end{aligned}\tag{1.16}$$

式 1.16 で  $C_{ijkl}$ 、 $C_{ijkl}^{-1}$  は比例定数で、それぞれ弾性スティフネス係数、弾性コンプライアンス係数と呼ばれている。応力、ひずみ成分が共に対称であること、弾性ひずみエネルギーがひずみの 2 次形式で表されることから弾性定数  $C_{ijkl}$  は以下の関係を満たす。

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{klij}\tag{1.17}$$

このため、独立な弾性定数は最大で 21 個となり、さらに結晶の対称性を考慮すると立方晶では 3 個の弾性定数で表される。従って立方晶である Si の場合は、 $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$  の方向がそれぞれ [100]、[010]、[001] の時、式 (1.16) を以下のように表すことができる。

$$\sigma_{ij} = c_{ij} e_{ij}\tag{1.18}$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{11} \\ e_{22} \\ e_{33} \\ e_{12} \\ e_{23} \\ e_{31} \end{pmatrix}\tag{1.19}$$

ここで、 $c_{ij}$  を弾性スティフネス行列と呼び、Si での具体的な値を表 1.11 に示す [22, 23]。

表 1.11 Si のスティフネス係数

$c_{11}$ (GPa)	$c_{12}$ (GPa)	$c_{44}$ (GPa)	Temperature(K)
167.4	65.2	79.6	300
148.0	57.5	70.0	1477

式 (1.19) のスティフネス行列は  $x$ 、 $y$ 、 $z$  の方向がそれぞれ [100]、[010]、[001] の時であるため、任意の方位の結晶に適用するには、以下の変換を行わなければならない。式 (1.20) にしたがって結晶軸  $x_i$  が任意の座標  $x'_i$  に移動したとする。

$$x'_i = l_i x_1 + m_i x_2 + n_i x_3 \quad (i = 1, 2, 3)\tag{1.20}$$

ここで、 $l_i$ 、 $m_i$ 、 $n_i$  はそれぞれ  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$  方向の余弦である。式 (1.20) に従って座標が  $x$  から  $x'$  変換が行われた場合、ステイフネス係数も以下の式に従って変換される。

変換操作	類似する係数	
$c'_{11} = c_{11} + c_c (l_1^4 + m_1^4 + n_1^4 - 1)$	$c'_{22}, c'_{33}$	
$c'_{12} = c_{12} + c_c (l_1^2 l_2^2 + m_1^2 m_2^2 + n_1^2 n_2^2)$	$c'_{13}, c'_{23}$	
$c'_{14} = c_c (l_1^2 l_2 l_3 + m_1^2 m_2 m_3 + n_1^2 n_2 n_3)$	$c'_{36}, c'_{25}, c'_{24}, c'_{35}$	(1.21)
$c'_{44} = c_{44} + c_c (l_2^2 l_3^2 + m_2^2 m_3^2 + n_2^2 n_3^2)$	$c'_{26}, c'_{34}, c'_{16}, c'_{15}, c'_{46}, c'_{45}, c'_{56}$	
$c'_{ij} = c'_{ji}, c_c = c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$	$c'_{55}, c'_{66}$	

上の式で、類似した定数の添え字は次のように変換する。

$$1 \rightarrow 11, 2 \rightarrow 22, 3 \rightarrow 33, 4 \rightarrow 23, 5 \rightarrow 13, 6 \rightarrow 12$$



## 1.4.3 点欠陥

点欠陥は空孔、格子間原子、置換型異種原子、侵入型異種原子の4つに大別できる。空孔は結晶を構成している原子が格子点から抜けたものであり、一方格子間原子は格子の間に割り込んだものである。不純物原子が格子点にある原子と置き換わったものが置換型、格子の間に割り込んだものが侵入型である。点欠陥が他の格子欠陥と異なる大きな特徴は熱平衡状態で安定なことである。これは点欠陥が存在することで、エントロピーが増大し、系の Gibbs の自由エネルギーを低下させるためである。そのため、点欠陥を低下させることは非常に困難である。固溶点欠陥は融点直下では  $10^{15}\text{cm}^{-3}$  程度である多結晶 Si では、不純物がより高濃度に存在するためその影響が大きい。以下では Si 結晶中の不純物について述べる。

## 不純物の電気的特性

真性半導体は絶縁体と基本的に同じ電子構造を持っており、そのフェルミレベルの位置はエネルギー禁制帯のほぼ中央に位置する。そのため Si の電気的特性は結晶中に含まれる不純物に大きな影響を受ける。図 1.12 に種々の不純物の基底状態の電子準位を示す。通常、伝導帯や価電子帯に近い位置のエネルギー準位（浅い準位）を持つ不純物は室温でイオン化するためドーパントとして意図的に添加される。これらドーパント不純物は半導体の伝導型や抵抗率を制御することに役立っており、太陽電池では、ドナーとしてリンを、アクセプターとしてボロンを添加することが多い。一方、禁制帯中央に近い準位（深い準位）を持つ不純物は、電子や正孔の再結合中心として働くため、結晶のライフタイムに影響を与える。太陽電池の動作では、光励起されたキャリアが電極に到達する前に、そのような不純物の持つ準位で再結合を起こすため、これら深い準位を持つ Fe や Cu 等の遷移金属は濃度の低減が求められる。

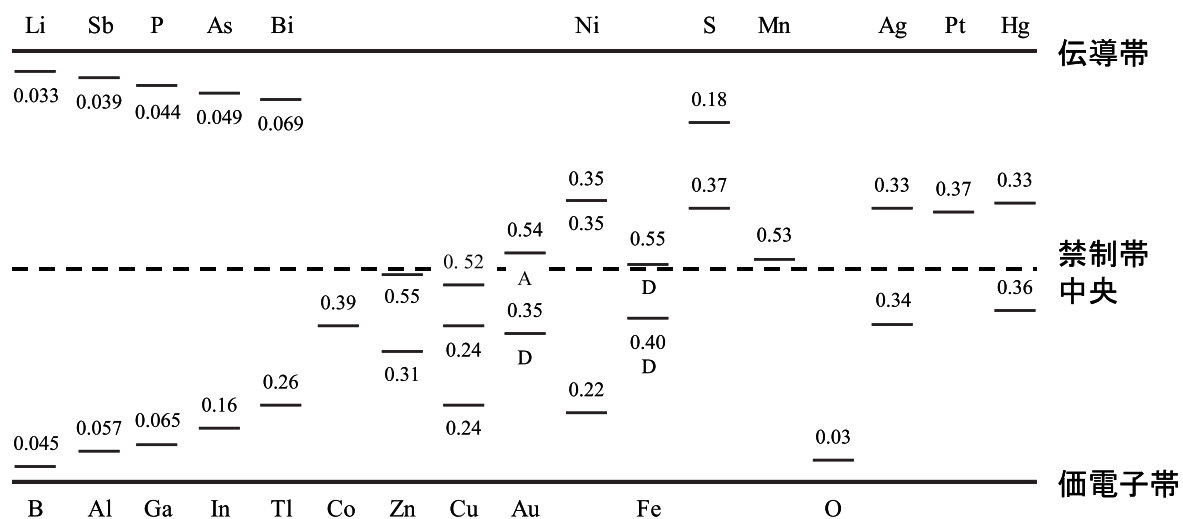


図 1.12 Si 中の不純物の基底状態の電子準位（単位 eV）

## 1.5 Si バルク多結晶の組織と太陽電池特性との関係

結晶系 Si 太陽電池はその物性により、理論限界効率が約 27% 程度と言われている。すなわち、太陽光のエネルギーの約 7 割しか利用できず、その損失要因は (1) 長波長光の透過損失、(2) 短波長光の吸収時のエネルギー損失、(3) 電圧因子損失である。(1) の長波長光の損失とは、太陽光スペクトルのうち、Si のバンドギャップ以下の吸収できないエネルギーを持つ波長の光による損失である。この損失は太陽光エネルギーの約 44% 程度である。一方、バンドギャップ  $E_g$  以上のエネルギー  $h\nu$  を持つ光は Si に吸収されるが、発生する電子キャリアは速やかに放熱して伝導帯下端のエネルギー準位へと移るため、その差  $h\nu - E_g$  が無駄になる。またキャリアが正孔の場合も同様である。これが (2) であり、太陽光エネルギーの約 11% を失う。最後に、光により励起されたキャリアはバンドギャップ程度のエネルギーを持っているが、実際に取り出すことができる電圧は最大でも開放起電力  $V_{oc}$  であり、この違いによって起因する損失が電圧因子損失である。この損失は  $V_{oc}$  を 0.7V とすると約 37% になる。このように、結晶系 Si の効率の最大値は約 27% であり、この値にできるだけ近づく努力が必要である。

現在、実用的なセルサイズの太陽電池の効率は理論限界よりも低く、多結晶の場合せいぜい 17~18% である。図 1.13 は実用的な多結晶 Si 太陽電池の効率低下要因を示す。1~3 は光吸収過程でのロス、4~7 はキャリア生成後の輸送過程で起こるロスである。

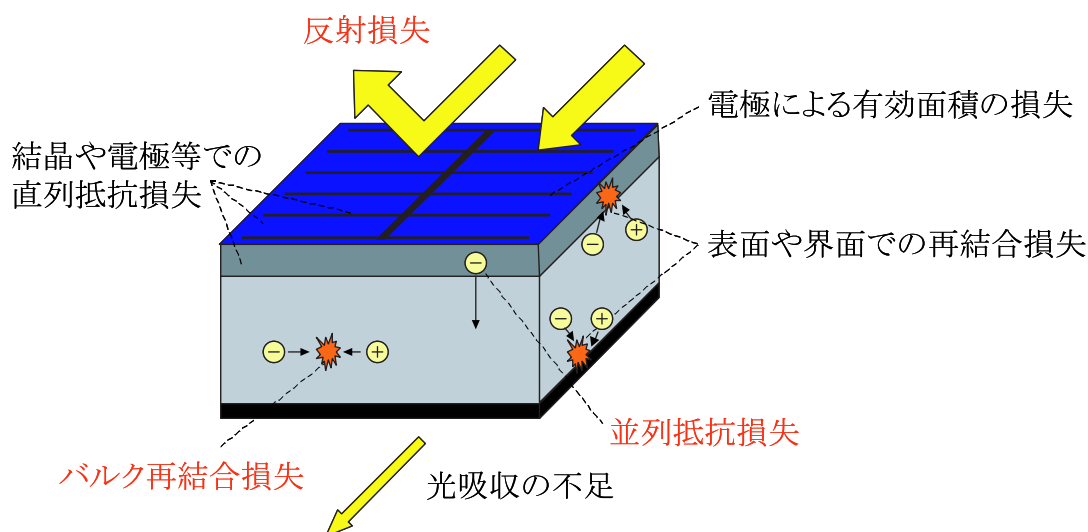


図 1.13 多結晶 Si 太陽電池の効率低下要因

1. 反射損失： 太陽光の一部は屈折率の不連続により太陽電池表面で反射される。これを低減するために、表面には反射防止膜と呼ばれる膜と、テクスチャと呼ばれる構造が形成される。反射防止膜では Si と空気の屈折率の中間の屈折率をもつ材料が挿入されて、反射を防止する。多結晶 Si では  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ITO (Indium Tin Oxide) などが利用される。特に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は製膜する過程で結晶のダングリングボンドを水素終端し、欠陥を不活性にするため、広く利用されている。これに対し、テクスチャ

## 第1章 序論

構造とは、結晶表面の微細なピラミッド状の構造であり、これにより表面で反射する光を多重反射させてロスを低下させる。

2. 電極によるシャドウロス： 表面電極によって光が遮られると太陽電池に入射する光が減少する。そのため、電極の太さを細くしたり、間隔を広げることでロスを低減できる。しかし、電極を細く、間隔を広くすると後述する直列抵抗損失が増加する。近年では、表面でなく裏面に電極を作製した太陽電池も利用されている。
3. 光吸収の不足： Si が光を吸収するのに必要な厚みは光吸収係数によって決定される。光吸収係数は波長によって異なるが、一般に波長が短くなるにしたがって増大する。結晶 Si は間接遷移型の半導体であり光吸収係数が小さいため、十分に光を吸収するには数百  $\mu\text{m}$  の厚みが必要である。
4. バルクでのキャリア再結合損失： 光によって形成されたキャリアは pn 接合界面に到達することで電流として取り出すことができるが、pn 接合界面に到達する前に結晶欠陥が存在するとそこで再結合を起こす。
5. 表面、界面でのキャリア再結合損失： 結晶表面では結晶の連続性が失われており、多数のダングリングボンドが存在する。これらは表面準位と呼ばれる欠陥準位を形成し、キャリアの再結合中心として働く。対策として、熱酸化などによるパッシベーション処理が行われる。
6. 直列抵抗損失： 主に表面電極の抵抗や n エミッタ層の面抵抗、結晶自体の抵抗により起こる損失である。
7. 並列抵抗損失： pn 接合を貫くように粒界や転位が存在すると、局所的に pn 接合の内部電位が消失することがある。この時、これらの欠陥を介して本来とは逆方向にキャリアが移動することにより起こる損失である。

上記の様々な損失を低減する上で、材料であるバルク多結晶が寄与できる項目は 1. 反射損失、4. キャリア再結合損失、5. 並列抵抗損失の 3 つである。

反射損失を低減するには、結晶表面の方位を (100) にそろえることが必要である。テクスチャ構造は単結晶の場合、(100) ウェハの表面をアルカリ溶液などで (111) 面が発現するような異方性エッチングを施すことによって作製される。そのため、多結晶 Si のような結晶表面の方位がランダムな場合、良好なテクスチャーが得られず、反射のロスが大きくなる。異方性のないドライエッチングやレーザーのパターニングを用いたエッチング等も行われるが [25]-[29]、コストや生産性の観点で多結晶の方位をそろえることが望まれている。

キャリア再結合損失、並列抵抗損失の原因は欠陥であり、欠陥の種類によって電気的特性が異なるため、損失量は大きく異なる。少数キャリアの再結合頻度は、すなわち電気的特性は亜粒界 > ランダム粒界 > 低  $\Sigma$  値粒界 >  $\Sigma 3$  粒界の順に活性である [10, 11]。さらにこれらの欠陥が pn 接合を貫くように存在すると、そこで多数キャリアのリーク現象が起こり、並列抵抗損失となる。そのため、これらの欠陥の密度を低減する必要がある。

# 第一章 参考文献

- [1] 太陽熱発電技術読本 堀米孝編をもとに作成
- [2] IEA, Energy Technology Perspectives, Sep. 2008.
- [3] PV News 2008, 2009.
- [4] M. Sheoran, A. Upadhyaya and A. Rohatgi, "Bulk lifetime and efficiency enhancement due to gettering and hydrogenation of defects during cast multicrystalline silicon solar cell fabrication", Solid-State Electronics **52** (5), 612-617 (2008).
- [5] D. R. Khanal, T. Buonassisi, M. A. Marcus, A. A. Istratov and E. R. Weber, "Physical mechanisms of in situ surface gettering of metals in ribbon silicon for solar cells", Applied Physics Letters **90** (10) (2007).
- [6] A. Haarahiltunen, H. Talvitie, H. Savin, M. Yli-Koski, M. I. Asghar and J. Sinkkonen, "Modeling boron diffusion gettering of iron in silicon solar cells", Applied Physics Letters **92** (2) (2008).
- [7] T. Buonassisi, M. A. Marcus, A. A. Istratov, M. Heuer, T. F. Ciszek, B. Lai, Z. H. Cai and E. R. Weber, "Analysis of copper-rich precipitates in silicon: Chemical state, gettering, and impact on multicrystalline silicon solar cell material", Journal of Applied Physics **97** (6) (2005).
- [8] P. K. Basu, H. Dhasmana, N. Udayakumar and D. K. Thakur, "A new energy efficient, environment friendly and high productive texturization process of industrial multicrystalline silicon solar cells", Renewable Energy **34** (12), 2571-2576 (2009).
- [9] R. Tena-Zaera, S. Bastide and C. Levy-Clement, "Photoelectrochemical texturization of n-type multicrystalline silicon", Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science **204** (5), 1260-1265 (2007).
- [10] J. Chen, T. Sekiguchi, D. Yang, F. Yin, K. Kido and S. Tsurekawa, "Electron-beam-induced current study of grain boundaries in multicrystalline silicon", Journal of Applied Physics **96** (10), 5490-5495 (2004).
- [11] J. Chen, T. Sekiguchi, R. Xie, P. Ahmet, T. Chikyo, D. Yang, S. Ito and F. Yin, "Electron-beam-induced current study of small-angle grain boundaries in multicrystalline silicon", Scripta Materialia **52** (12), 1211-1215 (2005).

- [12] H. Sugimoto, M. Inoue, M. Tajima, A. Ogura and Y. Ohshita, "Analysis of intra-grain defects in multicrystalline silicon wafers by photoluminescence mapping and spectroscopy", Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters **45** (24-28), L641-L643 (2006).
- [13] H. Sugimoto, M. Tajima, T. Eguchi, I. Yamaga and T. Saitoh, "Photoluminescence analysis of intra-grain defects in cast-grown polycrystalline silicon wafers", Materials Science in Semiconductor Processin **9**, 102-106 (2006).
- [14] O. Breitenstein, J. P. Rakotoniaina, M. H. Al Rifai and M. Werner, "Shunt types in crystalline silicon solar cells", Progress in Photovoltaics **12** (7), 529-538 (2004).
- [15] N. Usami, K. Kutsukake, K. Fujiwara, I. Yonenaga and K. Nakajima, "Structural origin of a cluster of bright spots in reverse bias electroluminescence image of solar cells based on Si multicrystals", Applied Physics Express, **1** (7) (2008).
- [16] D. G. Brandon, "STRUCTURE OF HIGH-ANGLE GRAIN BOUNDARIES", Acta Metallurgica **14** (11), 1479 (1966).
- [17] W. T. Read and W. Shockley, "Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries", Physical Review **78** (3) 275 (1950).
- [18] J. Chen and T. Sekiguchi, "Carrier recombination activity and structural properties of small-angle grain boundaries in multicrystalline silicon", Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers **46** (10A), 6489-6497 (2007).
- [19] M. Imai and K. Sumino, "INSITU X-RAY TOPOGRAPHIC STUDY OF THE DISLOCATION MOBILITY IN HIGH-PURITY AND IMPURITY-DOPED SILICON-CRYSTALS", Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties **47** (4), 599-621 (1983).
- [20] M. Suezawa, K. Sumino and I. Yonenaga, "DISLOCATION DYNAMICS IN THE PLASTIC-DEFORMATION OF SILICON-CRYSTALS .2. THEORETICAL-ANALYSIS OF EXPERIMENTAL RESULTS", Physica Status Solidi a-Applied Research **51** (1), 217-226 (1979).
- [21] I. Yonenaga, "Hardness, yield strength, and dislocation velocity in elemental and compound semiconductors", Materials Transactions **46** (9), 1979-1985 (2005).
- [22] H. J. McSkimin, W. L. Bond, E. Buehler and G. K. Teal, "MEASUREMENT OF THE ELASTIC CONSTANTS OF SILICON SINGLE CRYSTALS AND THEIR THERMAL COEFFICIENTS", Physical Review **83** (5), 1080-1080 (1951).
- [23] 泉聡志、川上崇、酒井信介、日本機械学会文集、64 巻 620 号 p988(1998)

## 1.5. Si バルク多結晶の組織と太陽電池特性との関係

- [24] J. J. Wortman and R. A. Evans, "YOUNGS MODULUS SHEAR MODULUS AND POISSONS RATIO IN SILICON AND GERMANIUM", *Journal of Applied Physics* **36** (1), 153 (1965).
- [25] Y. Nishimoto, T. Ishihara and K. Namba, "Investigation of acidic texturization for multicrystalline silicon solar cells", *Journal of the Electrochemical Society* **146** (2), 457-461 (1999).
- [26] Z. Q. Xi, D. R. Yang, W. Dan, C. Jun, X. H. Li and D. L. Que, "Texturization of cast multicrystalline silicon for solar cells", *Semiconductor Science and Technology* **19** (3), 485-489 (2004).
- [27] D. S. Ruby, S. Zaidi, S. Narayanan, S. Yamanaka and R. Balanga, "RIE-texturing of industrial multicrystalline silicon solar cells", *Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme* **127** (1), 146-149 (2005).
- [28] L. A. Dobrzanski and A. Drygala, "Laser processing of multicrystalline silicon for texturization of solar cells", *Journal of Materials Processing Technology* **191** (1-3), 228-231 (2007).
- [29] L. A. Dobrzanski, A. Drygala, K. Golombek, P. Panek, E. Bielanska and R. Zieba, "Laser surface treatment of multicrystalline silicon for enhancing optical properties", *Journal of Materials Processing Technology* **201** (1-3), 291-296 (2008).





## 第2章 結晶の評価手法

### 2.1 SEM-EBSP 法による結晶方位分布の測定

#### 2.1.1 SEM-EBSP 法の原理

本研究では結晶方位の解析のために、Scanning electron microscopy(SEM) (日本電子社 JSM-6460) および二次電子検出器 (Tex SEM Laboratory MSC-2200) を用い、SEM-EBSP(Electron BackScatter diffraction Pattern) 法 [1, 2] により行った。SEM-EBSP 法とは、SEM 鏡体中での反射電子による菊池線の回折パターン (菊池図形) を利用した解析法である。菊池図形とは、入射電子線が試料内で一度非弾性散乱を起こし、わずかに運動エネルギーを失った後、再びブラッグ反射を起こすことによって生じる回折図形を云う。図 2.1(a) のように、入射電子線が点 P で非弾性散乱を起こし電子はあらゆる方向に散乱されたるが、これらの電子の中で、PA 方向に散乱された電子が  $(hkl)$  面でブラッグ反射を起こし、一方 PB 方向に反射された電子が  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  面でブラッグ反射を起こすとする。PA は入射電子の方向 OP に対して、 $\alpha$  だけ傾き、PB は  $\beta$  だけ傾いている。今、 $\alpha < \beta$  とすると、非弾性散乱の場合、散乱波の強度は散乱角が小さいほど強いため、PA 方向に散乱された電子の方が PB 方向のものより強度が大きい。このため、PA 方向に散乱され、AB' 方向に反射した電子線の強度はバックグラウンドの強度より強くなり、反対に BA' 方向に反射した電子線の強度は弱くなる。その結果白黒のラインが現れる。

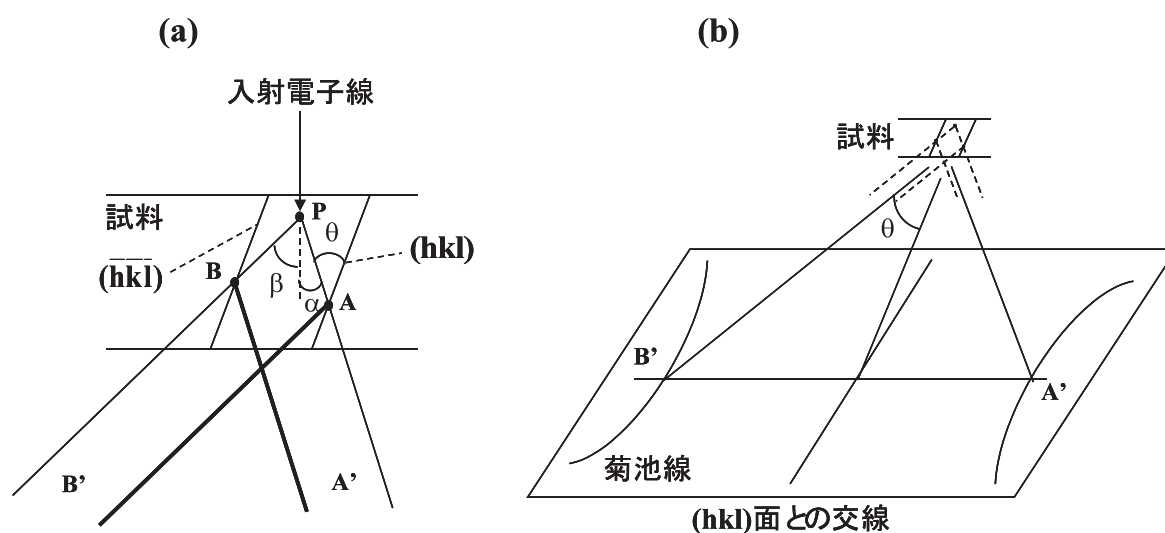


図 2.1 EBSP の原理 (a) 電子線入射による回折の様子、(b) 菊池図形の現れる様子



## 第2章 結晶の評価手法

(hkl) 面でブラッグ反射を起こした電子線は、図 2.1(b) のように (hkl) 面の法線を中心として  $(90 - \theta)^\circ$  の半角を有する円錐状に広がる。この時の  $\theta$  は小さいため、CCD カメラの受光面上では平行な 2 本の直線として観察される。この直線を菊池線という。図 2.2 に実際に観測される菊池線と指数付けられた菊池線を示す。今回の実験で用いた装置では、取得した菊池線の図形のパターンを既知のデータと照合し、結晶の方位を決定した。

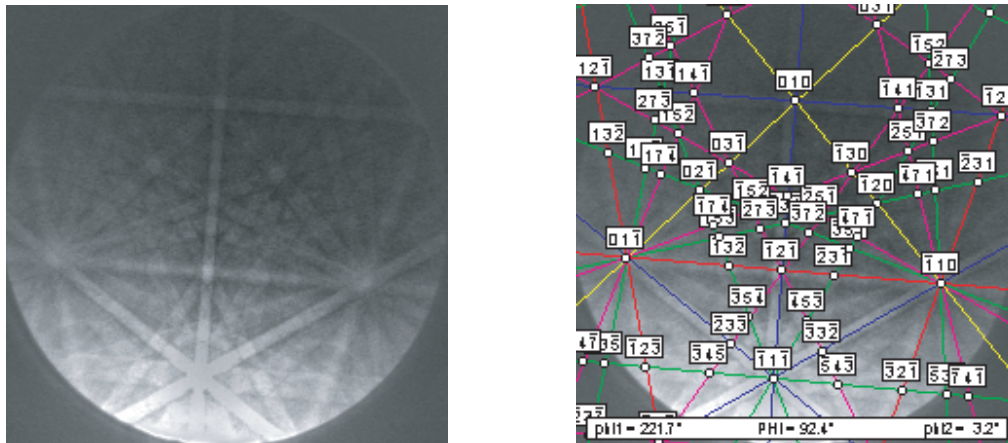


図 2.2 菊池線と指数付け

### 2.1.2 測定方法

通常、電子線の回折では、結晶がわずかに傾いて回折斑点の強度が変化しても回折斑点の位置はあまり変化しない。一方、菊池図形では、結晶のわずかな傾きにより回折図形が大きく変化する。したがって菊池図形を解析することにより結晶方位を正確に決定できる。また、SEM-EBSP 法は試料表面近傍を分析対象としており、表面の状態に非常に敏感である。このため、試料準備に十分な注意が必要である。特に試料表面の突起物やピット、スクラッチなどは EBSP 結像に当たって影を作るため、障害となる。ビームのプロープ径は  $0.1\mu\text{m}$  以下だが、 $1\mu\text{m}$  程度の凸凹であっても影響を与えるため、極力平滑な試料表面を得ることが必要である。本実験では、試料を  $\#180 \sim \#2000$  の SiC 研磨紙で粗研磨した後、 $3\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$  のダイヤモンドスラリーを用いて鏡面化研磨を行った。その後、研磨による加工歪みを取り除くために、フッ硝酸（フッ化水素酸:硝酸=1:6）により 1 分間エッチングし、測定に供した。

## 2.2 X線回折法

### 2.2.1 X線回折法の原理

X線回折に利用されるX線の波長は $1\text{\AA}$ 程度であり、Siの原子間隔 $2.35\text{\AA}$ と比べるとやや小さい。そのため、結晶格子はX線に対して回折格子となり、入射したX線に対して各原子の殻外電子から出る同波長の2次X線が互いに干渉する。この干渉により特定方向の強度が大きくなり、結晶構造を反映した回折図形が生ずる。これをX線回折(X-Ray Diffraction;XRD)といい、結晶構造を調べる重要な手段となる。

X線回折法は、ブラッグの回折条件式に基礎を置く。ある原子網面からなる面指数(hkl)をもった平行な格子面が無数にあり、それらは $d$ の格子面間隔を持っているとする。この結晶に対し、図2.3に示すようなX線を入射し、観測を行うと、

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (2.1)$$

の関係を持つときに、その強度は強めあふ。この式(2.1)において $\lambda$ は入射するX線の波長であり、 $n$ は整数である。この時、入射X線の波長 $\lambda$ が既知なので、回折の起こった $\theta$ や $d$ の値を手がかりとして、結晶の格子定数や配向性を測定することができる。

#### ロッキングカーブ測定( $\theta$ スキャン)

この測定では、図2.3での $2\theta$ 角を固定し、 $\theta$ 角を変化させる。 $2\theta$ 角を固定することで、結晶のある特定の格子面間隔からの回折線のみを検出できることになる。 $\theta$ 角を変化させることで、ブラッグの条件を満足する結晶面は表面に対し $\theta - \alpha$ だけ傾くことになる。 $\theta$ の回転により、結晶の法線方向からの結晶方位のずれが測定できる。

#### $2\theta$ - $\theta$ スキャン

この測定を用いることにより、回折角の位置から作製された試料の同定、さらには格子定数の決定が可能となる。測定には、 $2\theta$ を変化させず $\theta$ 角のみを変化させる。したがって、試料表面に対して対象とした結晶面が常に平行でなければならない。

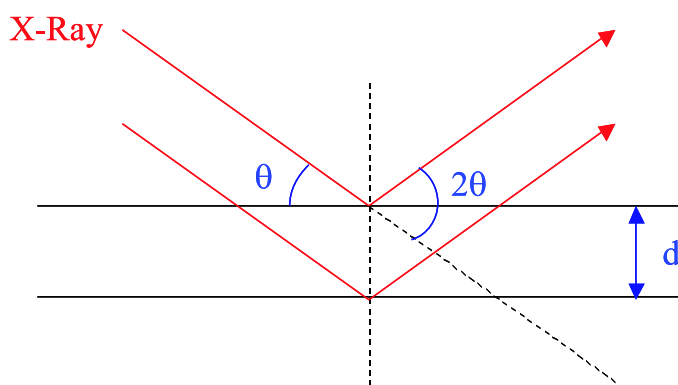


図 2.3 Bragg の回折条件

## 2.2.2 X線回折装置

本研究で用いたX線回折装置（BrukerAXS社、D8DISCOVER）の光学系を図2.4に示す。X線源は、Cu-K $\alpha$ 線（1.54060Å）であり、出力50kV-100mAの下で使用した。入射X線は4結晶モノクロメータ（Ge(220)結晶）により $\Delta\theta \cong 18$ 秒にされた後、コリメータにより試料表面上のスポットサイズが $\phi 2\text{mm} \sim 0.1\text{mm}$ となるように調節される。検出器の角度分解能は $\Delta\theta \cong 2^\circ$ である。光学系はX線源が固定され、試料の回転は、入射線と反射線が作る面の法線方向を軸とした $\theta$ 、 $2\theta$ 、および、試料台の $z$ 方向を軸とした $\phi$ 、 $x$ 方向を軸とした $\psi$ の4種類を備える。ここで $\theta$ は入射X線と試料表面がなす角度、 $2\theta$ は透過X線と反射X線がなす角度である。

ロックングカーブ測定の際は試料を回転させ $\theta$ 、 $2\theta$ の両方を変化させる。 $2\theta$ - $\theta$ スキャンでは、 $2\theta$ が変化しないように、試料と検出器を同時に回転させる。

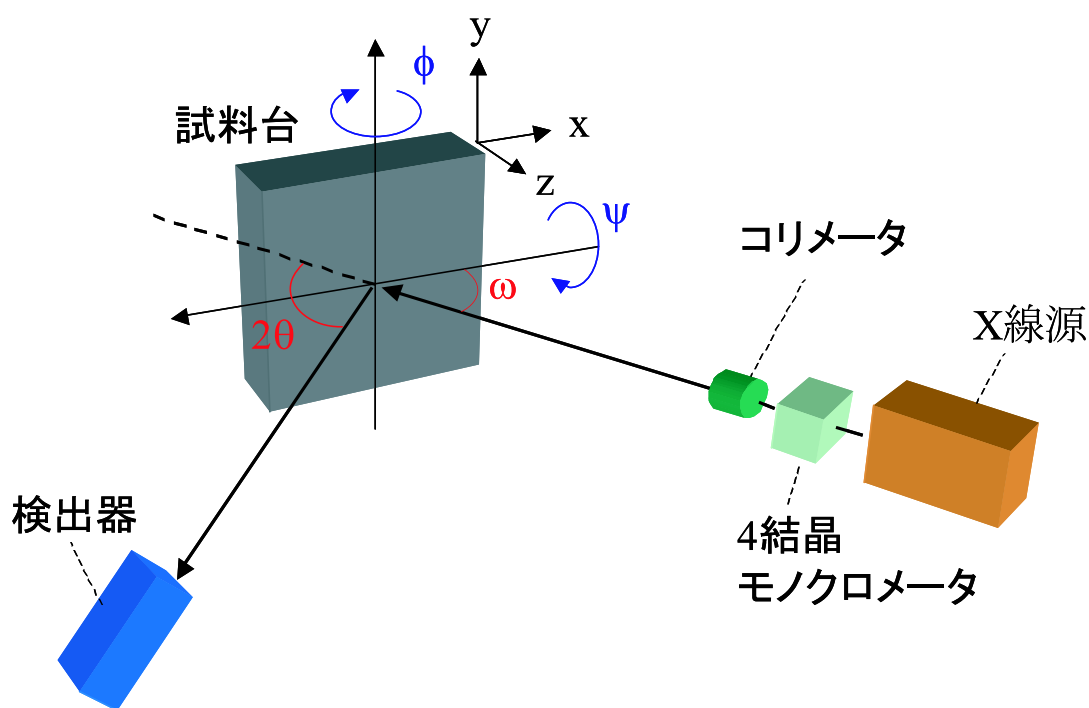


図 2.4 X線回折装置の光学系模式図

## 2.3 エッチピット密度測定

### 2.3.1 エッチング方法

エッチピットは、酸等の腐食液で結晶表面をエッチングした際に、電気化学反応の速度の空間的な違いにより形成される溝のことである。結晶表面に転位などの欠陥が存在すると、そこが選択的に腐食され穴が形成されるため、Si では主に転位密度の測定に用いられる。用いるエッチング溶液によりエッチング速度、エッチングできる面方位などが異なる。図 2.5 に様々なエッチング溶液とその特徴をまとめる。本研究では、面方位の異方性がなく、エッチング速度が速い Sopori 溶液 [4] を用いた。

この測定のために、まず結晶表面を#180 から#2000 のエメリー紙で研磨し、その後  $3\mu$  と

種類	組成	エッチング速度(/min)	特徴
Sirtlエッチ	HF 100cc、CrO <sub>3</sub> 50g、H <sub>2</sub> O 100cc	1mm (<111>)	(111)、(110)面に適しているが、(100)面はピットが出難い。
Dashエッチ	HF 10cc、CH <sub>3</sub> COOH 120cc、HNO <sub>3</sub> 30cc	0.03mm (<100>)	すべての結晶面に適用できるがエッチング時間が長い。
Seccoエッチ	HF 100cc、K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 水溶液 (0.15mol%) 50cc	1.5mm (<100>)	超音波をかけながらエッチングすると均一にエッチされる。
Sailor'sエッチ	HF 60cc、HNO <sub>3</sub> 30cc、Br <sub>2</sub> 0.2cc、Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.3g	0.4mm (<100>)	a/6<112>部分転位のエッチピットが見られる。
Wrightエッチ	HF 60cc、HNO <sub>3</sub> 30cc、Cr <sub>3</sub> 水溶液 (5mol%) 30cc、Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2g、H <sub>2</sub> O 60cc、CH <sub>3</sub> COOH 60cc	1mm (<100>)	(111)、(100)面に適用でき下地がきれいに出来る。
Soporiエッチ	HF 36cc、CH <sub>3</sub> COOH 20cc、HNO <sub>3</sub> 1cc(2cc)	5mm (20mm)	すべての結晶面に適用でき、エッチング時間も短い。

\*HF:49%、HNO<sub>3</sub>:70%

図 2.5 エッチング溶液とその特徴 [3, 4]

$1\mu$  のダイヤモンドスラリーで鏡面研磨した。そして、CMP(Chemical Mechanical Polishing) 溶液を用い研磨傷を取り除いた。エッチングを行う前には、結晶表面の汚れやゴミを取り除くため、アセトンによる洗浄や図 2.6 による洗浄を適宜行った。その後、Sopori 溶液を用い 1 分間、室温でエッチングを行いピットの直径が  $\phi 5\mu\text{m}$  となるようにした。エッチング前には、Sopori 溶液を作製した際に発生した熱を冷ますため、溶液を作製してから半日以上室温で放置した。エッチピットは、光学顕微鏡を用い 40 倍の倍率で  $1 \times 10^{-3}\text{cm}^2$  の領域を約 20 箇所ランダムに選んで観察し、その領域にあるエッチピットの数を読み平均し密度を求めた。エッチピット密度が高く、ピット同士が重なりカウントできない試料は  $1 \times 10^6\text{cm}^{-2}$  とした。これは、ピットの直径が  $\phi 5\mu\text{m}$  であるため、試料表面がすべてピットで覆い尽くされた場合、 $1 \times 10^6\text{cm}^{-2}$  のオーダーとなるためである。

## 第2章 結晶の評価手法

組成	条件	対象とする汚れ	副作用
$\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$	$70^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 、10分	パーティクル除去、 有機物除去	金属不純物付着
$\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$	$70^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 、10分	金属不純物除去	パーティクル付着
$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=4:1$	$100^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 、10分	有機汚染物除去、 金属汚染物除去	パーティクル付着
$\text{HF}$ (0.5から10%程度)	数分	Si自然酸化膜除去、 金属汚染物除去( $\text{Cu}$ 除く)	パーティクル付着、 $\text{Cu}$ 付着
$\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}=7:1$	数分	Si自然酸化膜除去	パーティクル付着、 $\text{Cu}$ 付着

薬液の原液濃度： $\text{NH}_4\text{OH}$ (28%)、 $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%)、 $\text{HCl}$ (36%)、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ (98%)、 $\text{HF}$ (50%)、 $\text{NH}_4\text{F}$ (40%)

図 2.6 洗浄液の種類とその特徴

### 2.3.2 エッチピット密度分布の測定

転位密度の分布は図 2.7 に示す PVScan により測定した [2]。測定では、試料表面に HeNe レーザーを照射し、表面で散乱されたレーザーの強度を測定しエッチピット密度を見積もる。エッチピット上にレーザーが照射された場合、図のようにレーザーはコーン状に広がる。この散乱された光を積分球により集め、強度を測定する。エッチピット密度とコーン状に散乱された光の強度は比例関係となるため、既知のエッチピット密度を持つ結晶での光の強度で校正することでエッチピット密度を決定することができる。そして試料を移動させることでエッチピット密度の空間分布を測定できる。測定で使用したレーザーの直径は  $\phi 800\mu\text{m}$ 、測定間隔は  $50\mu\text{m}$  で行った。そのため、空間分解能は 1mm 弱程度である。

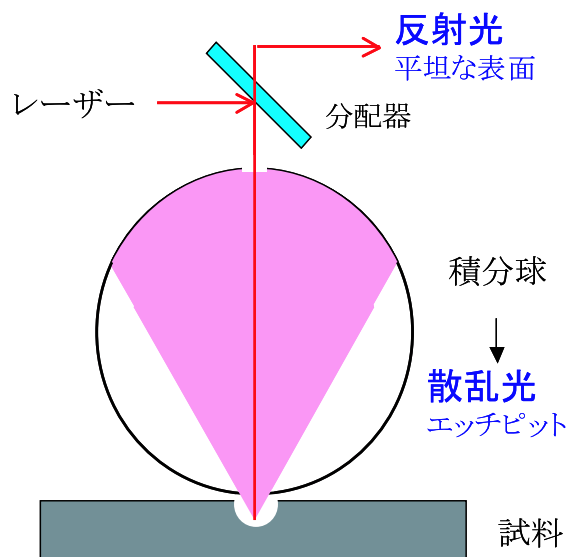


図 2.7 PVScan の構造

## 2.4 少数キャリア拡散長測定

### 2.4.1 測定の原理

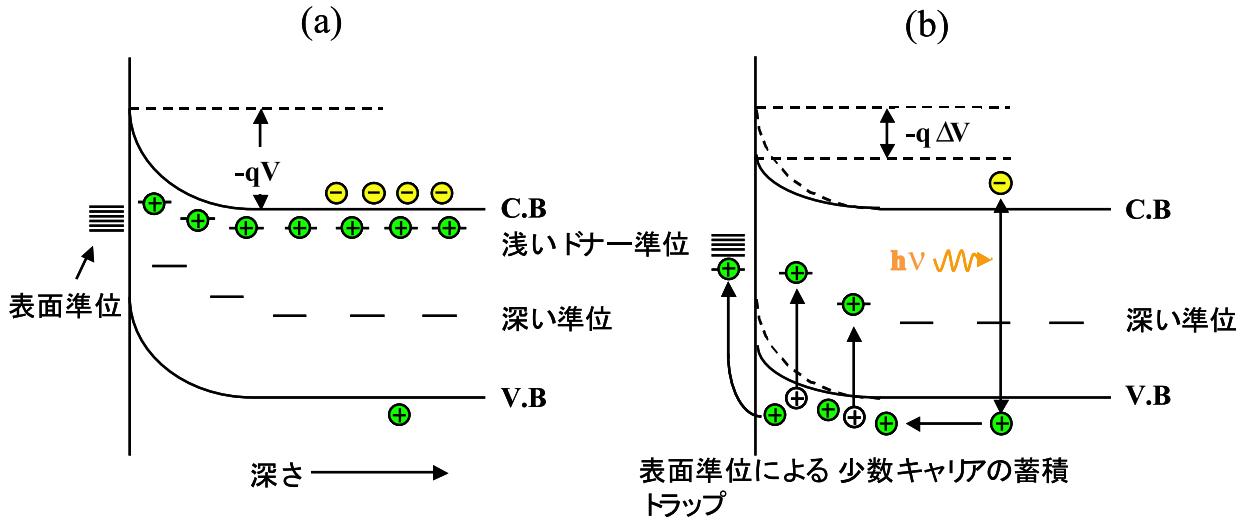


図 2.8 n 型 Si のエネルギーモデル (a) 光非照射時、(b) 光照射時

結晶中の少数キャリア拡散長は、SPV (Surface PhotoVoltage) 法 [6, 7] により測定した。SPV 法では、ウェハ表面に Si のバンドギャップより大きなエネルギーをもつ単色光を照射し、結晶内部にキャリアを励起する。その後、表面電位を測定することで表面まで到達するキャリア量を求める。これを、さまざまな波長に対し行うことで、結晶の深さ方向に励起されるキャリア分布が変化し、表面に到達するキャリア量は、結晶の少数キャリア拡散長に依存する。この関係を用い少数キャリア拡散長を評価する。

通常、Si 結晶表面にはキャリアの再結合中心となる表面準位が多数存在し、結晶表面ではキャリアがすぐに再結合を起こし、空乏層または反転層が存在している。図 2.8(a) は n 型 Si の場合の熱平衡状態でのエネルギーバンド図である。図の横軸は結晶表面からの深さを表す。n 型 Si では多数キャリアである電子が表面準位にトラップされ、結晶表面ではバルクの準位とは  $-qV$  だけ異なった表面電位を形成する。ここで Si のバンドギャップより大きなエネルギーの単色光 (波長  $\lambda$ ) を表面から厚さ  $H$  の試料に照射する場合を考える。深さ  $x$  で光により生成されるキャリアの数  $G$  は、

$$G(\lambda, x) = (1 - R(\lambda)) \cdot F(\lambda) \cdot \alpha(\lambda) \cdot \exp(-\alpha(\lambda)x) \quad (2.2)$$

で与えられる。ここで、 $R(\lambda)$  は表面での光反射率、 $F(\lambda)$  は入射フォトン数、 $\alpha(\lambda)$  は Si の吸収係数である。結晶中の少数キャリア拡散長を  $L$  とすると、深さ  $x$  で生成した少数キャリアホールが表面まで到達する確率  $P(x)$  は、

$$P(x) = \exp\left(-\frac{x}{L}\right) \quad (2.3)$$

と表されるので、表面まで到達する少数キャリアホールの総数  $Q(x)$  は、



## 第2章 結晶の評価手法

$$\begin{aligned}
 Q(\lambda) &= \int_0^H G(\lambda, x) P(x) dx \\
 &= (1 - R(\lambda)) \cdot F(\lambda) \cdot \alpha(\lambda) \int_0^H \exp\left\{-\left(\alpha(\lambda) + \frac{1}{L}\right)x\right\} dx \\
 &= -(1 - R(\lambda)) \cdot F(\lambda) \cdot \alpha(\lambda) \cdot \left(\alpha(\lambda) + \frac{1}{L}\right) \left[ \exp\left\{-\left(\alpha(\lambda) + \frac{1}{L}\right)H\right\} - 1 \right]
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

ここで、試料厚さ  $H$  が、拡散長  $L$  に比べ、十分大きいときには、 $\exp$  項が無視でき、

$$Q(\lambda) = -(1 - R(\lambda)) \cdot F(\lambda) \cdot \alpha(\lambda) \cdot \left(\alpha(\lambda) + \frac{1}{L}\right) \tag{2.5}$$

と近似できる。表面まで到達した少数キャリアは、空乏層または反転層内に蓄積され、表面電位を変化させる（図 2.8(b)）。このときの電位変化  $\Delta V$  は、

$$\Delta V = qQ(\lambda) = -q(1 - R(\lambda)) \cdot F(\lambda) \cdot \alpha(\lambda) \cdot \left(\alpha(\lambda) + \frac{1}{L}\right) \tag{2.6}$$

となる。両辺の逆数を取り、整理すると、

$$\frac{(1 - R(\lambda)) \cdot F(\lambda) \cdot q}{\Delta V} = \frac{1}{L} \left( \frac{1}{\alpha(\lambda)} \right) + 1 \tag{2.7}$$

となる。ここで、左辺は、反射率と入射フォトン数と素電荷で規格化した表面電位の逆数である。従って式 (2.7) は、規格化表面電位の逆数が吸収係数の逆数に比例することを示している。つまり、反射率が既知の試料について、入射フォトン数が一定の光を 2 つ以上の波長で用いて表面電位を測定することで、少数キャリアの拡散長を求めることができる。

### 2.4.2 SPV 測定装置

本研究で用いた SPV 装置 (SDI 社、CMS-3) の概略図を図 2.9 に示す。ハロゲンランプから出た光は、低い注入レベルになるような強度 ( $10^{12} \sim 10^{14}$  フォトン  $\cdot$  cm $^2$   $\cdot$  sec $^{-1}$ ) に絞りをを用い制御され、回転板に組み込まれたバンドパスフィルターにより単色化される。次に 6 枚羽による機械チョッパーにてパルス光化され、SPV センサに光ファイバーで送られ、ウエハー表面に照射される。光の照射により発生した SPV は、SPV センサにより検出され、ステージが駆動することで、拡散長の空間分布を測定する。

測定する試料は、SiC 研磨紙を用い機械研磨を施した後、フッ硝酸を用いて 3 分間エッチングし、研磨のダメージ層を取り除いた。測定前には、少数キャリア拡散長が  $657\mu\text{m}$  の n 型 FZ (Floating Zone) シリコンウエハーをリファレンスとして用い、入射光強度・反射率補正を行った。このリファレンスウエハーと上記処理を施した試料の表面光反射率スペクトルは、ほぼ同じである。

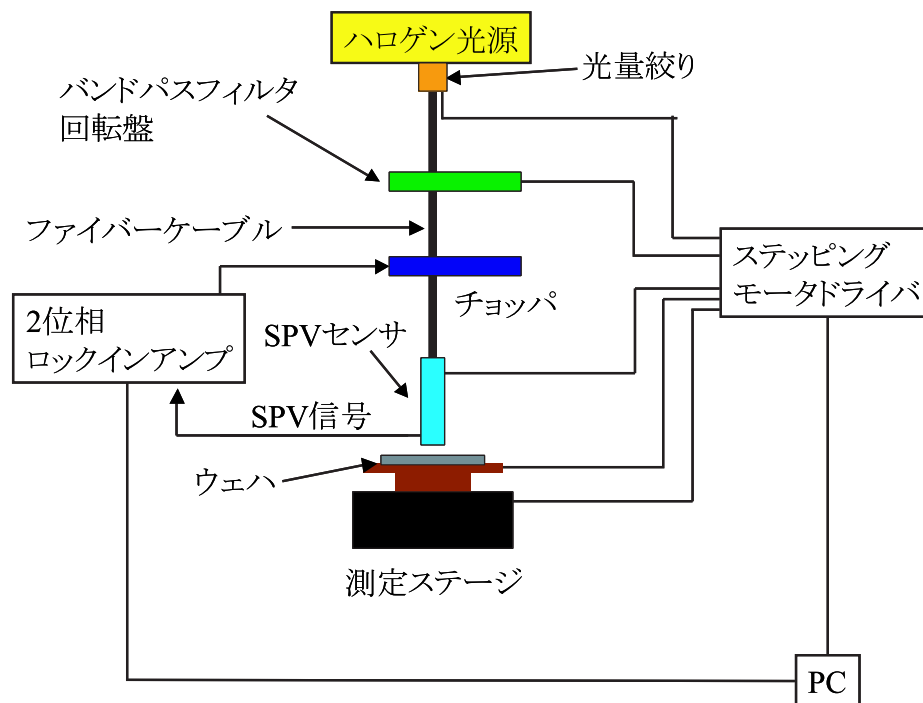


図 2.9 SPV 装置の概略図



## 2.5 Photoluminescence(PL) イメージ測定

図 2.10 は PL イメージ測定で用いた装置の概略図である。キャリアの励起には、530nm の波長の LED を用い、それを 4 箇所から試料に均等に照射した。励起されたキャリアが発光性再結合を起こし試料外に出た光を、CCD カメラにより検出し、イメージ像を測定した。検出する光は、赤外透過フィルターにより波長 800nm 以下の短波長をカットした。また、Si を用いた CCD カメラであるため、Si のバンドギャップに対応する波長 1100nm より長波の光は検出されない。試料内に結晶欠陥が存在した場合、光生成キャリアの多くは欠陥で非発光再結合を起こすため、結晶欠陥の場所が黒のコントラストとして現れる。このようにして、試料中の結晶欠陥の分布を測定する。

測定の前には、表面再結合の影響を低減するため、試料をフッ硝酸で 5～10 分程度エッチングした。そして、キンヒドロノンメタノール溶液 (0.1mol/l) に 30 分以上浸し、その後、浸したままの状態での測定を行った [8, 9]。

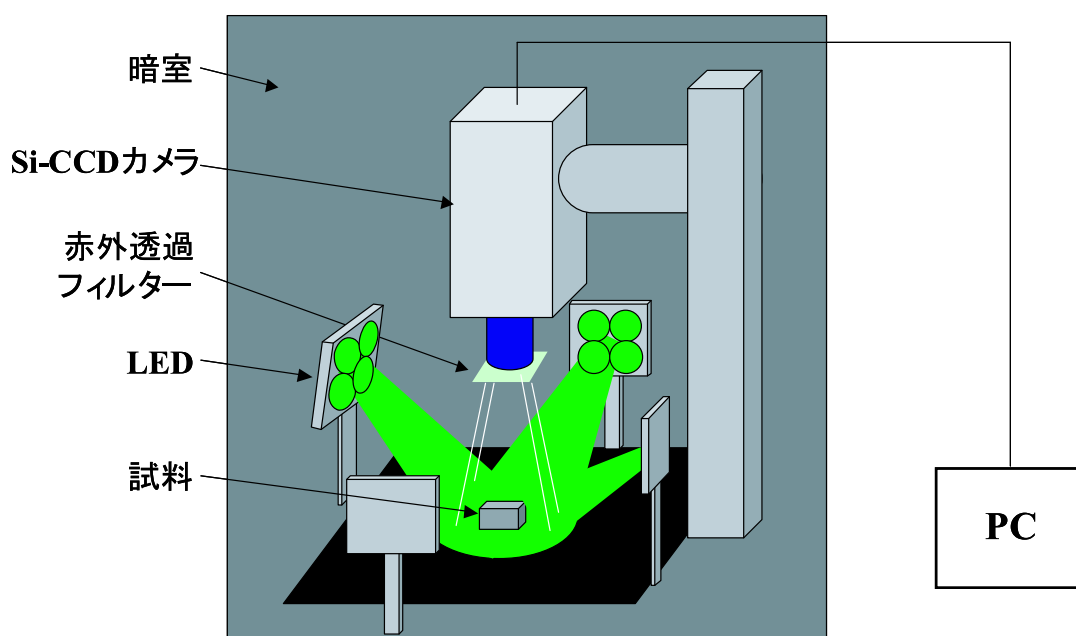


図 2.10 PL イメージ測定装置の概略図

## 2.6 Electroluminescence(EL) イメージ測定

図 2.11 は EL イメージ測定で用いた装置の概略図である。光を検出する装置は PL イメージ測定と同じであるが、発光を起こす機構が異なる。PL では光を照射し電子を励起させるが、EL では pn 接合を作製した試料に電流を流し発光を起こす。そのため、本研究では太陽電池へと作製した試料を用いて EL 測定を行った。図 2.12 に EL の発光の原理を示す [10, 11]。半導体が pn 接合を有する場合、その界面において多数キャリア濃度に依存した内蔵電位  $V_d$  が存在する。熱平衡状態では、拡散による多数キャリアの輸送と、電場による輸送が釣り合い、見かけ上は電子と正孔の移動は止まっている (図 6.12(a))。そこに外部電圧  $V$  を図 6.12 のように印加すると、内蔵電位は  $V_d - V$  となり、熱平衡状態の釣り合いが崩れ、拡散によるキャリアの輸送が支配的になる。そして、拡散したキャリアが再結合を起こすことで、バンドギャップに則した光を発する。

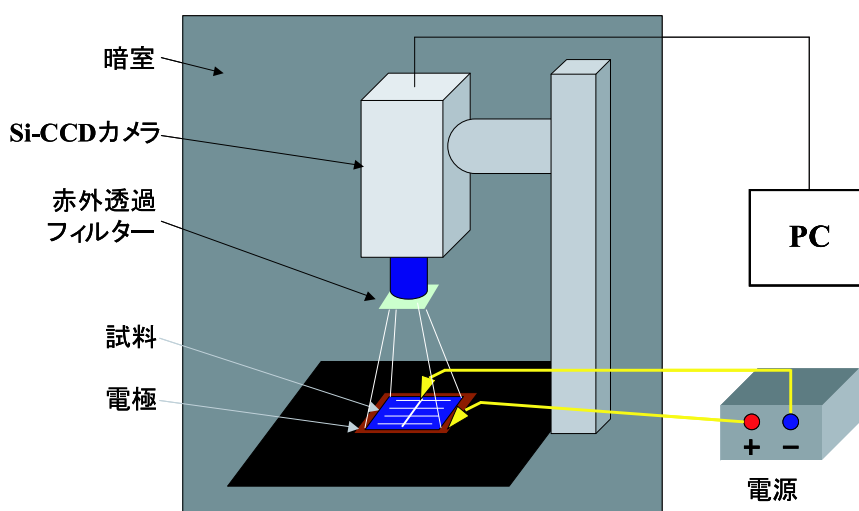


図 2.11 EL イメージ測定装置の概略図

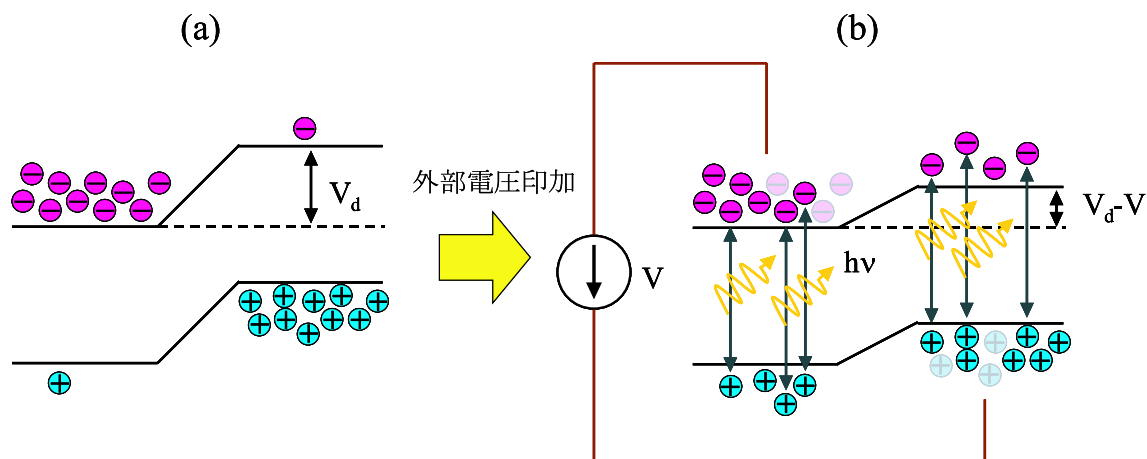


図 2.12 EL の発光原理 (a) 熱平衡状態、(b) 電圧印加時

## 2.7 太陽電池の作製方法

本研究で行った太陽電池の作製プロセスはpn接合の形成、反射防止膜形成、表面・裏面電極形成の最もシンプルなものである。その手順を図2.13に示す。

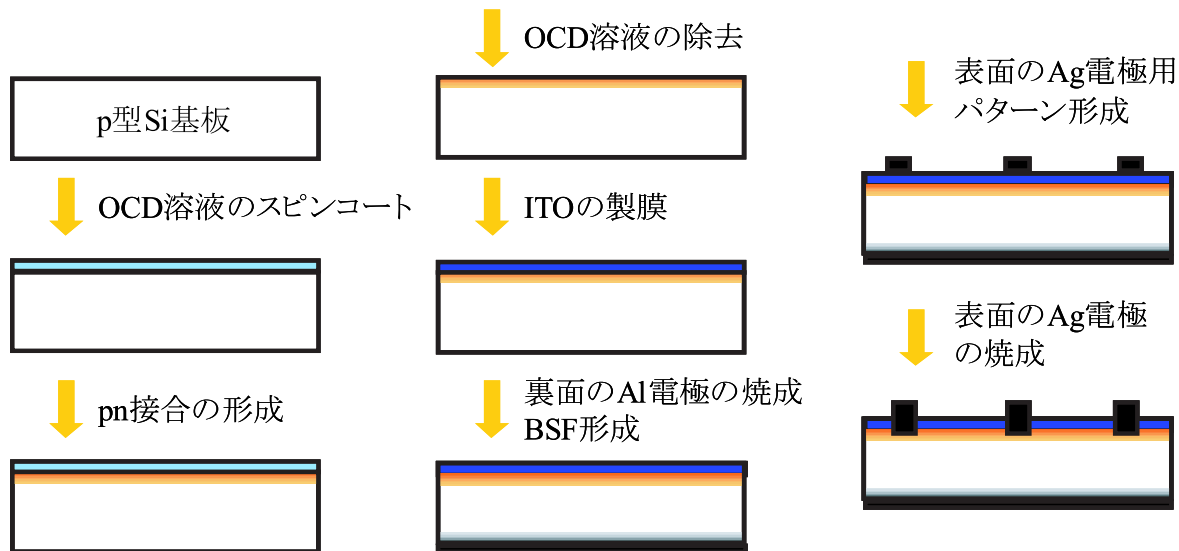


図 2.13 太陽電池プロセス手順

### ウエハー下準備

プロセス前の下準備として、ウエハー（p型Si）はすべて12mm角の厚さ400 $\mu$ mに揃え、表面を鏡面に研磨した。このウエハーを有機洗浄後、フッ硝酸（HF：HNO<sub>3</sub> = 1：15）により研磨のダメージ層を取り除き、BHFにより表面の酸化膜を除去した。

### pn接合形成

pn接合形成はウエハーの表面にリンを含む溶液であるOCD（P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度：2.92g/100ml、SiO<sub>2</sub>濃度：5.9wt%）をスピンコートにより均一に塗布し、乾燥させた。そしてRTA(Rapid Thermal Annealing)(アルバック理工株式会社、MILA-3000)を用いて885℃で5分間熱処理をした。この熱処理により、p型基板の表面にn型の反転層が形成される。その後、BHF(HF：NH<sub>4</sub>F：H<sub>2</sub>O = 1：8：15)により表面に残留したOCD溶液を取り除いた。

### 反射防止膜形成

本実験で用いた反射防止膜は導電性のあるITO(Indium Tin Oxide)をターゲットとし、n層の表面に作製した。製膜には、スパッタリング装置(アルバック社、MB04-0003)を用い、900秒間スパッタを行った。

### 電極形成

裏面の電極は、Alペーストを全面に塗布した後、810℃で90秒間電気炉にて焼成し作製した。表面電極は、Agペーストを用い、図2.14のように3ミリ間隔の細い電極（フィ

## 2.7. 太陽電池の作製方法

ンガー)と、その中心に1本の太い電極(バスバー)を描き、810 の炉で75秒焼成し、作製した。

### 太陽電池特性測定

太陽電池の出力は、ソーラーシミュレーター(分光計器株式会社、YQ-250BX)を用い測定した。光源は、Xeランプとフィルターを用い調節されたAM1.5の擬似太陽光を作製したセルに照射した。I-Vカーブの測定では、試料に印加させたバイアスを変化させ、光生成電流を計測した。

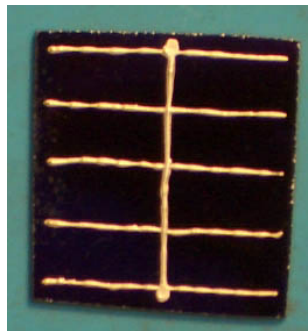


図 2.14 作製した太陽電池



## 第二章 参考文献

- [1] V. Randle: Inst. Phys. Pub., Bristol (1993).
- [2] B. L. Adams, Met. Trans, **24A** (1993) 819.
- [3] 応用物理、第45巻 第11号 p1057 (1976) 応用物理学会刊行.
- [4] B. L. Sopori, Journal of the Electrochemical Society **131** (3), 667-672 (1984).
- [5] G. Stokkan, "CHARACTERISATION OF DISLOCATION DENSITY OF MULTICRYSTALLINE SILICON WAFERS USING THE PVSCAN 6000", 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3-7 September 2007, Milan, Italy (2007).
- [6] E. D. Stokes, T. L. Chu and M. E. Hensley, "DIFFUSION LENGTH IN SINGLE CRYSTALLINE SILICON SLICES BY SURFACE PHOTOVOLTAGE MEASUREMENTS", Journal of Electronic Materials **6** (6), 737-737 (1977).
- [7] B. L. Sopori and A. Baghdadi, "SOME INVESTIGATIONS ON THE INFLUENCE OF DEFECTS-GRAIN BOUNDARIES ON PHOTO-VOLTAIC MECHANISMS IN POLYCRYSTALLINE SILICON FILMS", Solar Cells **1** (3), 237-250 (1980).
- [8] H. Takato, I. Sakata and R. Shimokawa, "Surface passivation effect of silicon substrates due to quinhydrone/ethanol treatment", Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters **40** (10A), L1003-L1004 (2001).
- [9] H. Takato, I. Sakata and R. Shimokawa, "Quinhydrone/methanol treatment for the measurement of carrier lifetime in silicon substrates", Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters **41** (8A), L870-L872 (2002).
- [10] T. Fuyuki, H. Kondo, T. Yamazaki, Y. Takahashi and Y. Uraoka, "Photographic surveying of minority carrier diffusion length in polycrystalline silicon solar cells by electroluminescence", Applied Physics Letters **86** (26) (2005).
- [11] T. Fuyuki, H. Kondo, Y. Kaji, A. Ogane and Y. Takahashi, "Analytic findings in the electroluminescence characterization of crystalline silicon solar cells", Journal of Applied Physics **101** (2) (2007).

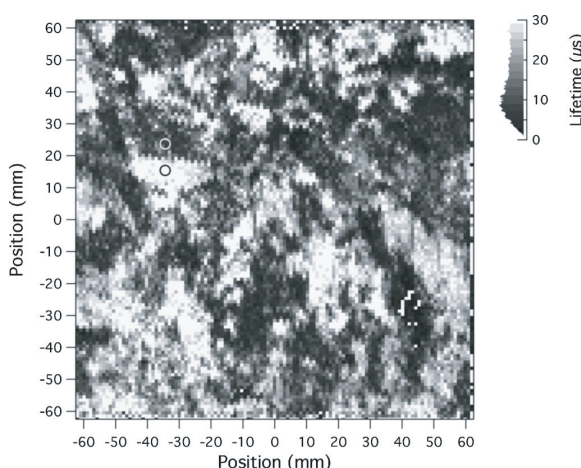


## 第3章 多結晶に特有な転位発生のメカニズムの解明

### 3.1 はじめに

本章では、結晶粒内の欠陥である転位が、発生するメカニズムについて述べる。転位は、太陽電池用の多結晶において最も大きな影響を与える欠陥であり、転位密度の低減は太陽電池の高効率化に向けて最重要課題である。図 3.1 は一般的な多結晶の少数キャリアライフタイムの分布と転位密度の分布である。これらの図を比べると、転位密度の高い領域とライフタイムが低い領域が良く対応することが分かる。すなわち、現在の多結晶では転位が結晶の電気的特性に著しい影響を与えることが分かる。具体的に、転位はその密度が  $10^4 \text{cm}^{-2}$  以下の場合には、あまりライフタイムに対して影響しないが、 $10^4 \text{cm}^{-2}$  から  $10^6 \text{cm}^{-2}$  までの間で低下が始まり、 $10^6 \text{cm}^{-2}$  を越えると非常に活性な欠陥となる [1, 2]。転位密度の低減のためには、転位発生のメカニズムを解明し、転位発生を抑制するための指針を得ることが最も根本的である。

(a) 少数キャリアライフタイムマッピング



(b) 転位密度分布

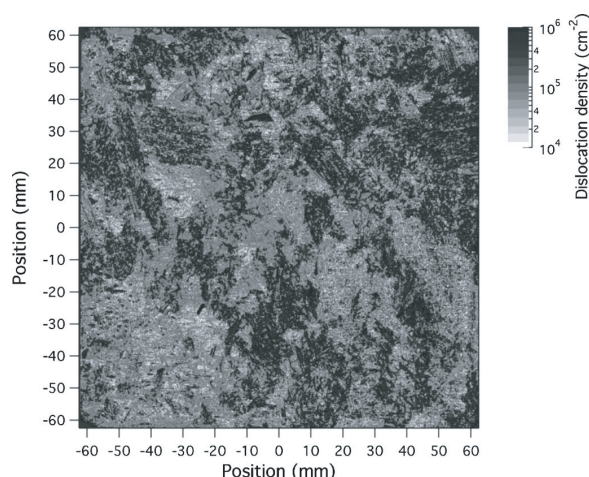


図 3.1 一般的な多結晶の (a) 少数キャリアライフタイムの分布、(b) 転位密度の分布

これまでの転位発生のメカニズムの研究は、主に CZ 法での単結晶 Si におけるものが多く、種付けの時の熱ショックによる転位や、酸素などの不純物の析出物による転位、温度差による熱応力に起因する転位の発生などが調べられている。しかし、一方向キャスト法



により成長される多結晶 Si での転位発生メカニズムは未だ明らかになっていない。CZ 法とキャスト法の違いは、種結晶の有無、成長方向、ルツボ内での成長、離珪剤の使用の有無があり、それらによって転位発生メカニズムも大きく異なると考えられる。実際、多結晶での転位の発生は、結晶組織に強く依存しており、単結晶とは異なるメカニズムで発生すると考えられる。例えば、図 3.1(b) に示した多結晶の転位密度の分布のように、転位密度は面内で均一ではなく、ある特定の結晶粒において多く発生することが分かる [3]。また、Möller らは、転位が粒界近傍に集中して分布することを調べた [4, 5]。このように、多結晶では結晶粒方位や粒界が転位の発生に大きな影響を与えられ、本研究では特に方位や粒界に着目した転位の発生メカニズムについて解明した。

## 3.2 複合種結晶を用いた成長

メカニズム解明のための独自手法として、結晶粒方位、粒界性格、結晶粒の形や大きさといった結晶組織を人工的に制御した複合種結晶を用い、多結晶のモデル結晶を作製した。転位発生には、これらすべての組織が関係することが考えられ、また、キャスト成長法で作製した試料では、組織が非常にランダムである。そのため、複合種結晶を利用することで、これらの組織の影響を切り分けて評価することができる。本研究では、結晶粒の形や大きさをそろえて、方位、粒界が転位発生に与える影響について調べた。

### 3.2.1 複合種結晶の作製方法

図 3.2 は本研究で用いた複合種結晶の幾何学的配置を示す。結晶の組織は成長方向を  $\langle 110 \rangle$  に固定し、粒界面の方位を  $\langle 112 \rangle$  から成長方向を軸に任意の角度  $\theta$  回転させた構造を選択した。これは、成長方向の方位が  $\langle 110 \rangle$  のデンドライト結晶同士が接触角  $\theta$  で接触することを想定している。(デンドライトについては、第 4 章にて詳しく述べる。)

複合種結晶の作製は以下の手順で行った。市販の (110) 単結晶 Si (直径  $\phi 32\text{mm}$ 、高さ  $15\text{mm}$ 、B ドープ) を (110) 面とは垂直な任意の面で切断した。この時切断した面が粒界面に対応する。これと同じ方法で異なる面で切断した種をもう 1 種類作製し、合計 2 種類の異なる方位関係を持つ種結晶を用意する。これらを Seed1、Seed2 とし、交互に配置することで任意の組織をもつ複合種結晶を作製した。この時、Seed1 と Seed2 の切断した面と粒界面である  $\{112\}$  面との角度をそれぞれ  $\theta_1$ 、 $\theta_2$  と定義した。すなわち、 $\theta_1 + \theta_2$  がデンドライトの接触角  $\theta$  に対応する。 $\theta_1$ 、 $\theta_2$  の具体的な値は、第 3.2.4 節の表 3.7 に示す。

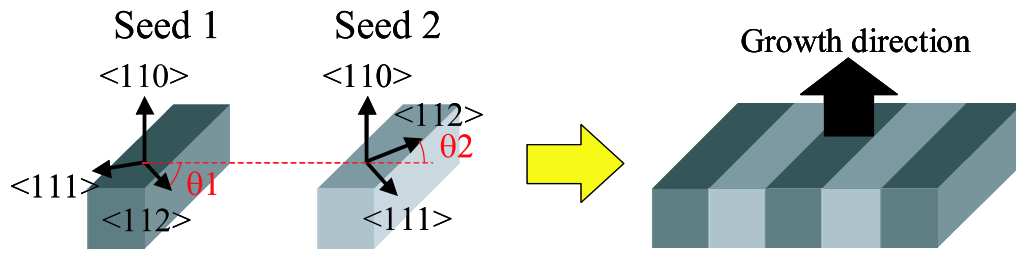


図 3.2 種結晶配置図

### 3.2.2 垂直ブリッジマン成長

種結晶を用いた融液成長の場合、固液界面を精密に制御する必要がある。また、本研究の対象とする一方向キャスト成長に近い成長法が必要である。そこで、本章では垂直ブリッジマン成長を利用し、複合種結晶からのモデル結晶を成長させた。ブリッジマン成長法 (Bridgman growth method) は、温度勾配中で結晶と融液、もしくはヒーターを移動させることで結晶成長をさせる方法であり、固液界面の制御を行いやすいという特徴を有する。成長方向の違いにより水平ブリッジマン法、垂直ブリッジマン法がある。図 3.3 は本研究で使用した装置の概略図を示す。発熱体には 4 つのリング状のカーボンヒーターを用いた。このヒーターの上から 3 番目と 4 番目の間に冷却帯があり、急峻な温度勾配が得られる。炉心管内には坩堝を乗せるカーボン製の台があり、この台はモーターにより 0.1 ~ 30mm/min の速度で移動することができる。ルツボ底面には R 熱電対が備え付けられ、ルツボ付近の温度を測定できる。炉内および炉心管内は、ロータリーポンプによる真空排気、および窒素や Ar での雰囲気置換が可能である。ルツボは内径  $\phi 33\text{mm}$ 、高さ 60mm、肉厚 1mm の高純度石英製のものを用いた。

ルツボ内面には、離珪材として宇部興産製の高純度  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末 (粒径約  $0.5\mu\text{m}$ 、 $\text{Fe} < 100\text{ppm}$ 、 $\text{Al, Ca} < 50\text{ppm}$ 、 $\text{C} < 0.2\%$ 、 $\text{Cl} < 100\text{ppm}$ ) を塗布した。離珪剤をルツボ面内に均一に塗布するため、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末 46g、純水 77ml、ポリビニールアルコール (PVA) 10% 溶液 77ml の混合液をボールミルにて混練したものをエアブラシによりスプレーした。その後、120 の乾燥炉で水分を乾燥させた、950 のベーク炉において Ar を 2l/min 流しながら約 8 時間加熱し、PVA を完全に蒸発させた。このルツボに、複合種結晶、高純度の Si 原料 (純度:  $n > 300\Omega\text{cm}$ 、 $p > 3000\Omega\text{cm}$ ) の順にセットした。

成長においては、ロータリーポンプで 10Pa 以下の真空排気と、Ar (炉心管内)、窒素 (炉内) の雰囲気置換とを数回繰り返した後、ガス流量を 2l/min に一定とし、昇温を開始した。その間ヒーターの出力を制御し、種結晶の位置で  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$  の温度勾配を作り、融点付近の温度になるまで昇温させた。その後、温度が安定した後にルツボを上昇させることで、Si 原料と種結晶を半分ほど融解させ、その位置で 30 分間保持した。続いて  $0.2\text{mm}/\text{min}$  の速度でルツボを引き下げ成長を行った。

本来、一方向キャスト成長法ではメートルスケールの坩堝を用いて成長するため、炉内の温度制御が困難である。そのため、非常に精密な温度制御を必要とする種結晶を用いた成長は、経済的、技術的な問題からほとんど行うことはない。しかし、本研究のような物理現象の解明には非常に適した成長法である。

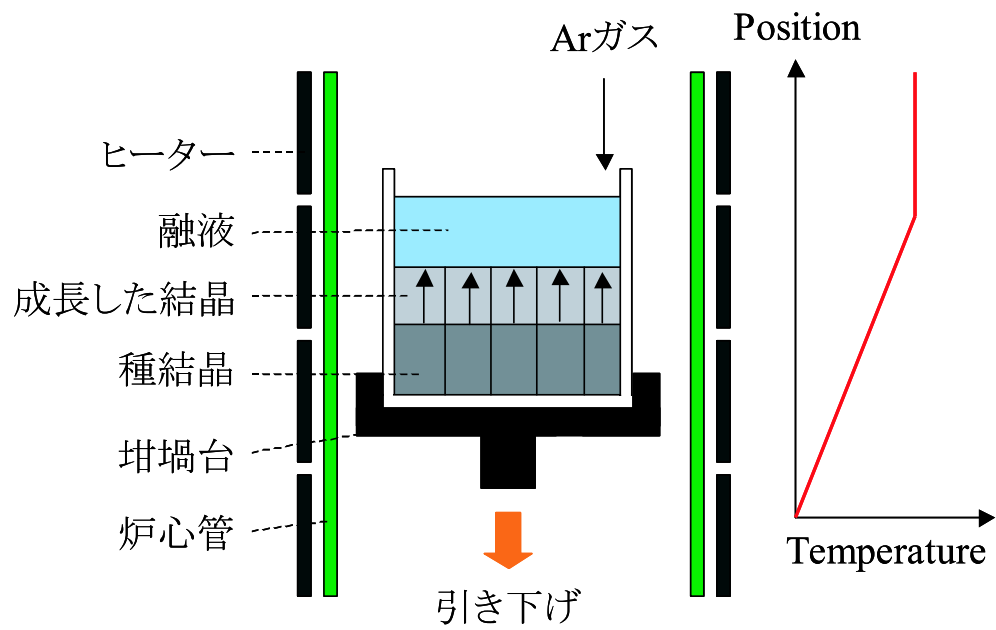


図 3.3 垂直ブリッジマン成長に用いた装置の概略図

## 3.2.3 モデル結晶の成長結果：結晶方位分布

図 3.4 は複合種結晶から成長した 2 つの試料の、成長方向に平行で、粒界面に垂直に切断した面の写真を示す。図中の破線より下側は種結晶であり、それより上が種結晶から成長した結晶である。成長方向と平行に粒界が伸びており、種結晶から成長していることが分かる。次に、図 3.5 は Sample A の方位解析画像を示す。図は (a) 成長方向、(b) 粒界面の法線方向、(c) 試料表面の法線方向の方位を色を変えて、また粒界を黒の線で表す。図中の粒界のギザギザや色ムラは測定時のエラーであり、本質的な結果ではない。結晶は種結晶から方位を受け継いで成長しており、また成長と共に方位が変化することはない。図 3.5(a) に示すように、成長方向について  $\langle 110 \rangle$  方向に対応する緑色であるが、(b) の粒界面や (c) の試料表面では、 $\langle 112 \rangle$  のピンク、 $\langle 111 \rangle$  の紫色からはずれた色となっている。ただ、粒界を挟んだ色の変化はあまり見られない。これは、SEM-EBSP 法での分解能が  $1^\circ$  程度であるため、分解能より小さい方位の変化が起きている可能性がある。そこで、より定量的に粒界面の方位のずれを特定するため、角度分解能のよい X 線ロックアップカーブ測定を行った。

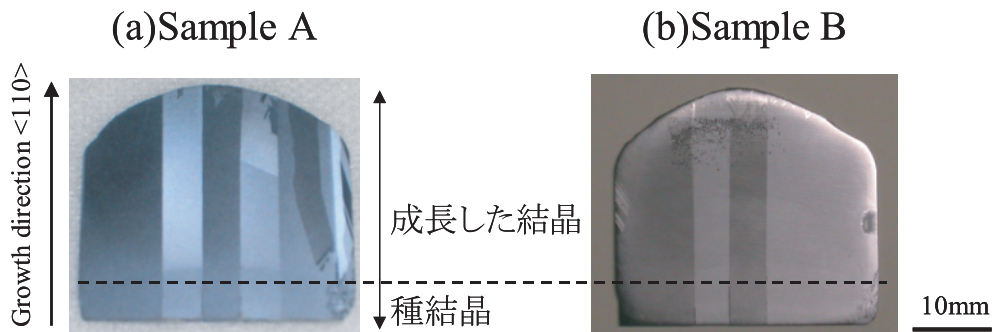


図 3.4 結晶写真（成長方向に平行、粒界面に垂直な面）

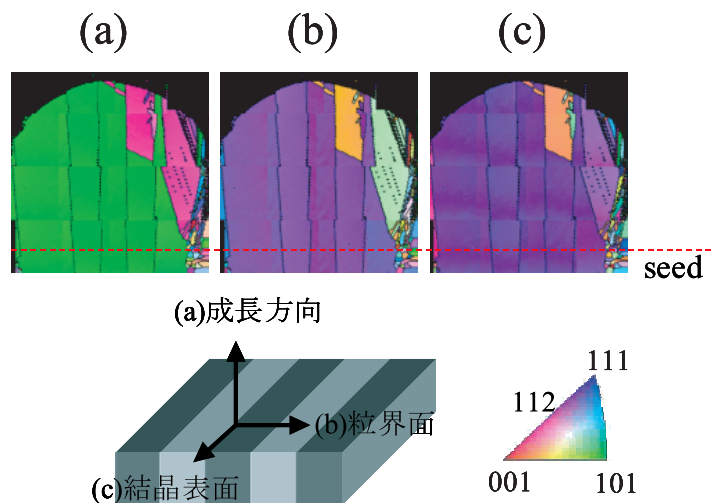


図 3.5 Sample A の方位解析画像 (a) 成長方向 (b) 粒界面 (c) 試料表面

### 3.2.4 モデル結晶の成長結果：X線回折

図 3.6 は、(333) 回折のロックングカーブ測定の結果を示す。測定では、SampleA の試料の粒界上にスポット  $\phi 0.5\text{mm}$  の X 線を照射し、粒界を挟む 2 つの結晶粒のどちらにも X 線が当たるようにした。また、X 線は図 3.6 の写真の右方向から入射し、成長方向を軸に試料を回転させた。図に示すように、 $39.5^\circ$  と  $55.3^\circ$  の位置でピークが見られている。試料表面に平行に (333) 面が存在する場合のピークは  $47.4^\circ$  となるので、SampleA は X 線の入射方向に対してそれぞれ  $7.9^\circ$  と  $-7.8^\circ$  ずれていることが分かる。同様に SampleB では、ピークの位置は  $44.8^\circ$  と  $37.8^\circ$  となり、(111) 面からのずれは  $9.7^\circ$  と  $2.6^\circ$  になる。表 3.7 は測定結果をまとめたものである。

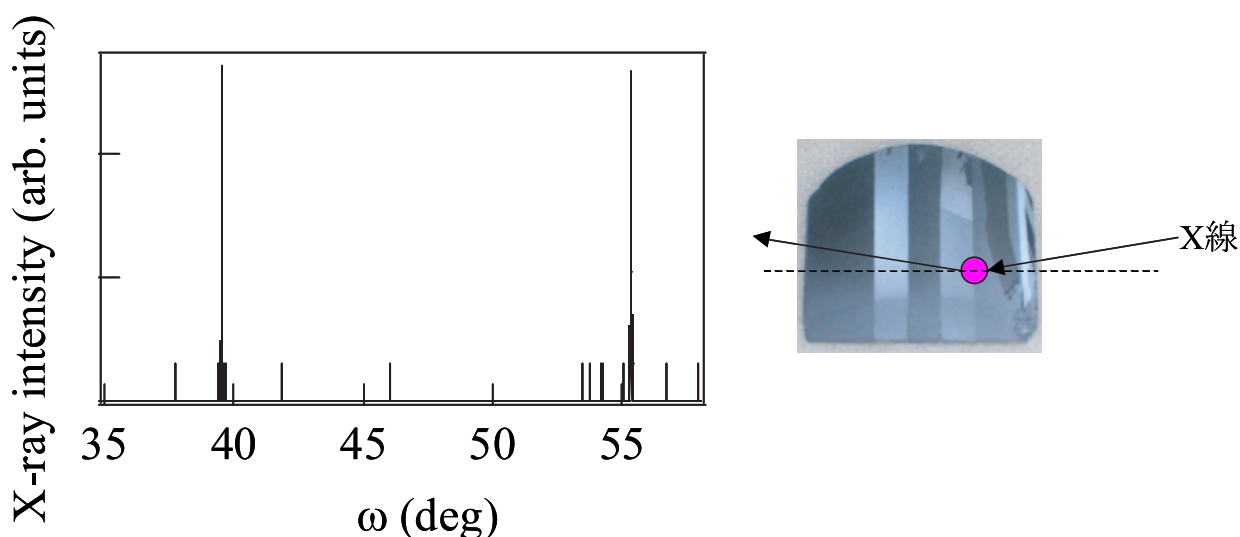


図 3.6 Sample A の X 線 (333) 回折ロックングカーブ

表 3.7 種結晶の方位関係

	$\theta 1$ (deg.)	$\theta 2$ (deg.)
Sample A	7.86	-7.93
Sample B	9.69	2.63

## 3.2.5 モデル結晶の成長結果：転位密度の分布

図 3.8 と、3.9 は SampleA と B の転位密度の分布を示す。これらの図では、試料写真の破線内領域での転位の分布を示す。どちらの結晶でも、粒界から転位が発生し、それが粒内へと増殖している様子が明瞭に観察できる。これらの転位は成長と共にその密度が増加しており、成長中に発生し、それらの転位を元に新たな転位が発生したと考えられる。また、転位は片側の結晶粒でのみ発生し、粒界をまたいで転位は発生していない。このような多結晶特有の転位発生の特徴は、本研究で初めて明らかにされたものである。第 3.3 節では、これらの特徴に基づき、転位発生の要因を有限要素法による応力解析で考察する。

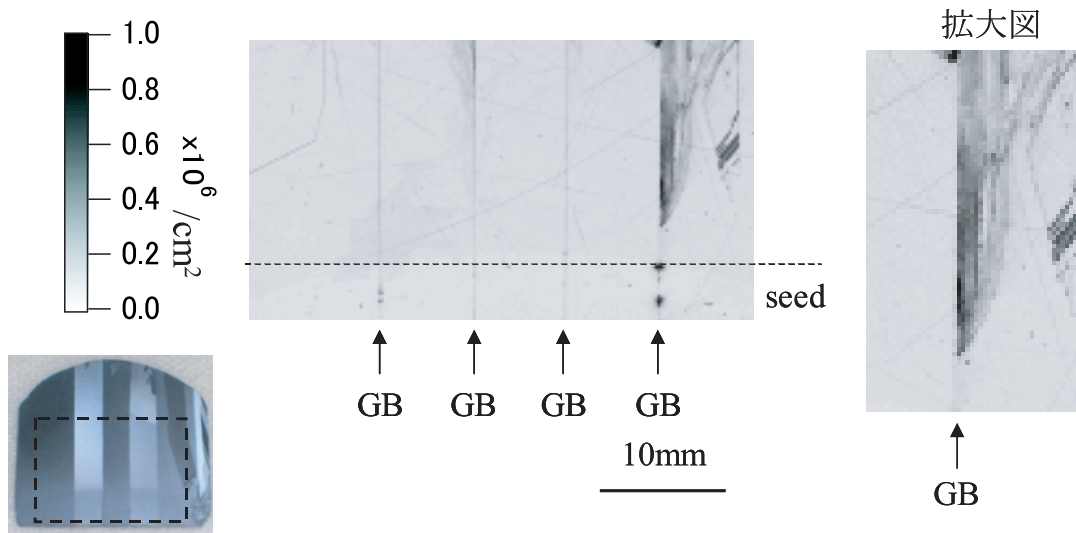


図 3.8 SampleA の転位密度の分布

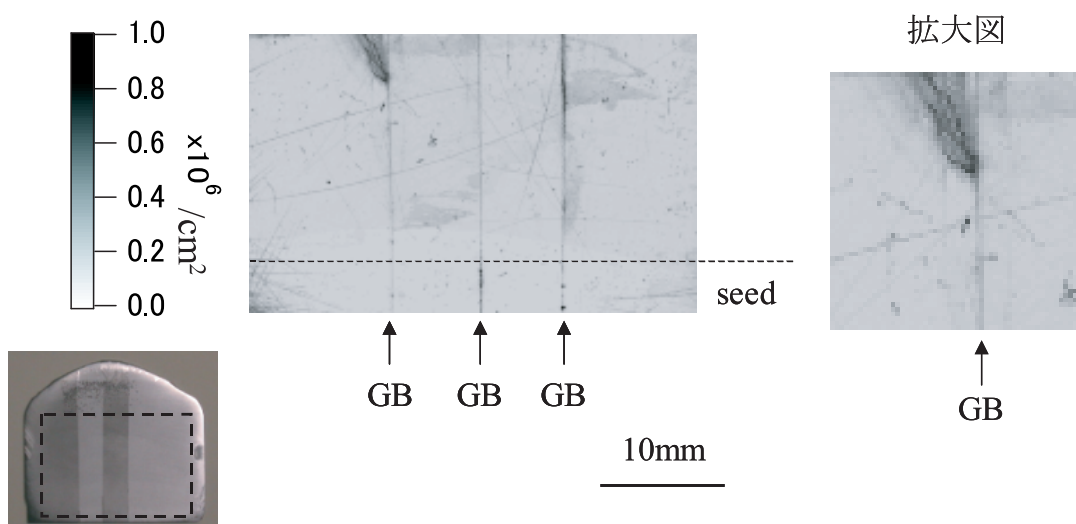


図 3.9 SampleB の転位密度の分布



### 3.2.6 モデル結晶の成長結果：X線回折のピーク位置分布

転位が発生した箇所における結晶の微細構造を調べるため、試料の様々な点でX線ロックアップカーブ測定を行った。図3.10は(224)回折のピーク位置のずれの分布をカラースケールを用いて示す。この図では、SampleAで転位が発生している粒界の近傍を0.5mm刻みで測定を行い、各点におけるピーク位置を種結晶の場所のピーク位置から引いた値の絶対値を示す。すなわち、この図で0°で表される青い部分は、種結晶からの方位が変化していないことを意味し、値が大きくなるに従って種結晶からの方位のずれが大きくなる。また、白色の部分は多結晶化して回折条件を満たさない部分である。図3.10(a)は、粒界面に垂直な方向からX線を入射させ、tilt成分のずれの分布を示し、(b)では粒界面に平行に入射させ、twist成分のずれを示している。tilt成分もtwist成分もどちらも転位発生と共にピークの位置がずれており、亜粒界となっていることが分かる。tilt成分のずれは刃状転位、twist成分のずれはらせん転位に起因するため、SampleAで発生した転位は刃状成分とらせん成分を共に有する60°転位である。一方、転位が発生していない結晶粒の部分では全くピークシフトが起きない。

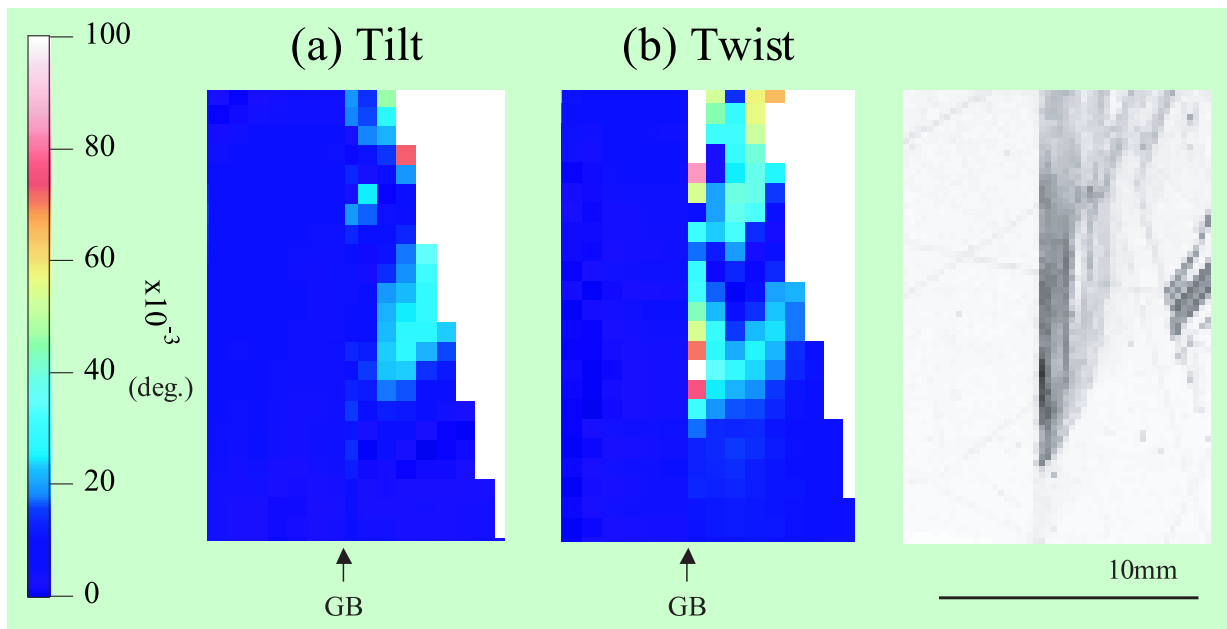


図 3.10 Sample A の (224) ロッキングカーブのピークシフト量の分布 (a)Tilt 成分、(b)Twist 成分

### 3.3 有限要素応力解析

転位密度の分布の結果より、多結晶での転位発生の3つの特徴を明らかにした。

- 粒界から発生する
- 成長と共に増殖する
- 粒界を挟む片側の結晶粒でのみ発生する

これらの特徴のうち、粒界が転位の発生源となることは一般に知られており [8, 9]、粒界からの転位発生の臨界せん断応力は、約  $G/1000 \sim G/500$  程度である [10]。一方バルク中から転位ループを形成するせん断応力が約  $G/10$  という大きなせん断応力が必要である [11]。すなわち、転位が粒界から発生する場合、その臨界せん断応力は小さい。また、転位発生は第 1.4.2 節の図 1.10(c) のように、結晶中に存在する可動転位の密度が増加するに従い、上降伏点が低下する。そのため、一度転位の発生した結晶粒においてのみ転位が増殖したと考えられる。それでは、粒界をはさみ片側の結晶粒にのみ転位が発生した理由は何であろうか。実験結果より、転位の発生は結晶粒の方位に依存することが分かる。また、転位発生に起因するすべり面上に働くせん断応力は結晶方位に依存する。したがって、方位の違いによるすべり面のせん断応力の違いが転位発生に影響を与えと考えられる。そこで本研究では、3次元有限要素法による応力解析を行い、結晶方位とすべり面のせん断応力との関係を調べた。

#### 3.3.1 3次元有限要素法計算方法

有限要素法の計算では、キャスト法の成長過程を想定し、図 B.2 のような直径 10cm、厚さ 1cm の円筒状のモデルを作製した。結晶組織は、中心に粒界を有する、最もシンプルな多結晶である、2つの結晶粒 Grain1、Grain2 からなるモデルとした。座標は、粒界面の法線方向を X、キャストの成長方向を Z となるように設定し、Grain1 の方位を  $X_1$ 、 $Y_1$ 、 $Z_1$ 、Grain2 の方位を  $X_2$ 、 $Y_2$ 、 $Z_2$  と定義する。各結晶粒の弾性スティフネス係数は第 1.4.2 節の式 (1.21) に表す式により、結晶粒方位に対応した値を用いた [13]。本研究での計算は、結晶方位の違いを弾性定数の違いとすべり面である  $\{111\}$  面の方向の違いにより表す。ダイヤモンド構造をもつ Si の  $\{111\}$  面は 8 種類存在し、図 3.12 の様に 8 面体を構成する。すなわち、すべり面の方向の違いとは、図の 8 面体の方向の違いを表す。

境界条件は円筒側面に位置する節点を、中心方向に向かって 0.0001 % の量で変位させた。また、底面に位置する節点の z 方向のみ変位を固定した。この境界条件は Si が凝固膨張する際にルツボ側面から受ける圧縮応力を想定している。転位発生の要因は、温度分布による熱応力などが考えられるが、実験結果の粒界上で片側の結晶粒でのみ転位が発生する点を考慮すると、粒界周辺という狭い範囲内では温度差は小さいと推定される。また、実験では結晶成長中に転位が発生していることから、Si が凝固の際にルツボから受ける応力に着目した。実際に、このときの凝固膨張の割合は体積比で約 10% [6, 7] という大きなものであり、この影響は非常に大きいと考える。変位の値は、成長の際に石英坩堝が変



### 第3章 多結晶に特有な転位発生メカニズムの解明

形することを考慮し、凝固膨張の応力をすべて受けないという仮定のもと、計算後のせん断応力の値が、融点近傍での上降伏点の値 [12] に近づくよう設定した。外部応力の値は、せん断応力の値とは比例関係を持つため、本研究での調査対象である、方位とせん断応力との関係には影響を与えない。

計算後の評価では、Si のバーガースベクトルと平行な  $\{111\}$  すべり面上に働く  $\langle 110 \rangle$  すべり方向のせん断応力を考慮した。結晶学的に等価な  $\{111\}$  面の  $\langle 110 \rangle$  方向は 12 種類存在するため、本研究では、すべてのすべり面すべり方向のせん断応力を計算し、それらの最大値を評価した。

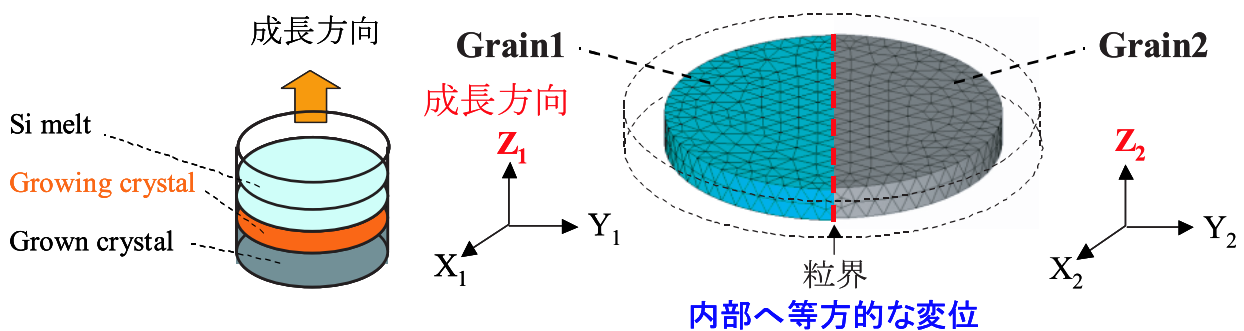


図 3.11 有限要素法のモデル

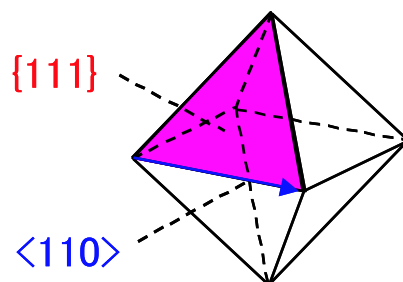


図 3.12  $\{111\}$  面で囲まれる 8 面体

### 3.3.2 モデル結晶での転位発生と計算結果との比較

図3.13はSampleAとBの方位の情報を利用し計算した、せん断応力の分布を示す。ここでは、12種類のせん断応力のうち最大値となったすべり面上でのせん断応力の分布を示す。今回の結果では、最大値を有するすべり面が左右の結晶粒で異なった。図より、SampleA、Bのどちらの場合でも、その方位の違いによってせん断応力の値が大きく異なった。具体的な最大値の値と、最大値を有するすべり面とすべり方位を表3.14に示す。さらに、図3.13(a)より、粒界近傍で応力が集中することが分かる。このように結晶組織の違いでせん断応力に大きな違いが発生することが明らかとなった。また、実験結果と計算結果を比較すると、転位の発生した結晶粒のせん断応力の値は、他方のそれより大きく、転位発生とせん断応力の対応がよく対応する。すなわち、片側の結晶粒でのみ転位が発生した原因は、結晶組織の違いに起因したせん断応力の違いであることが示唆された。

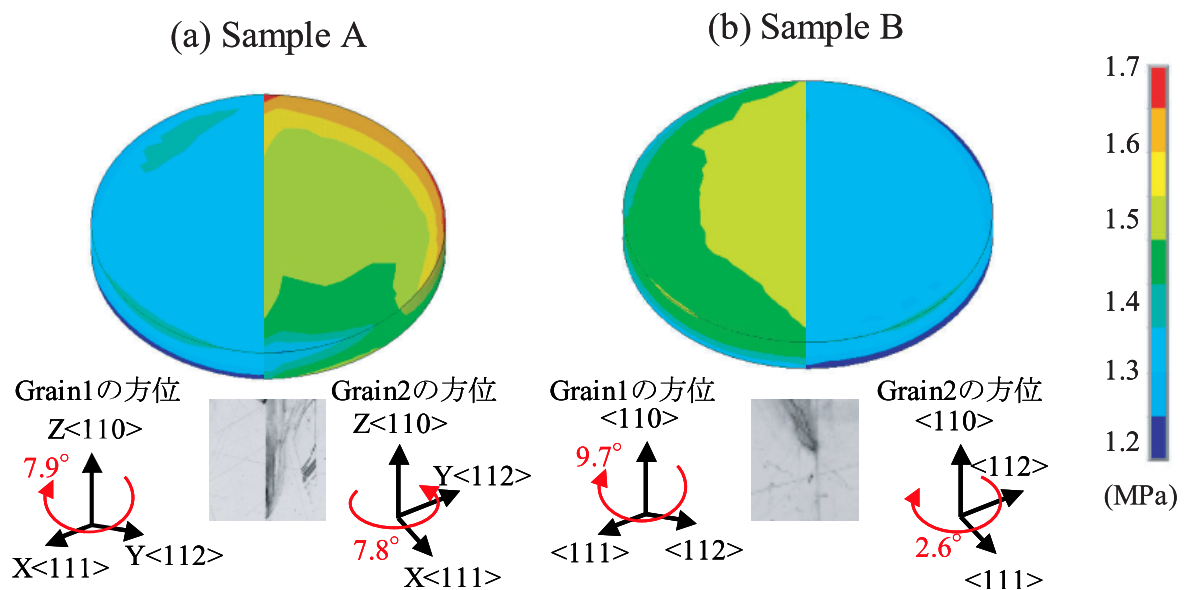


図 3.13 最大せん断応力の分布 (a)Sample A、(b)Sample B の計算結果

表 3.14 せん断応力の最大値と最大値を有するすべり面、すべり方向

	Sample A		Sample B	
	Grain1	Grain2	Grain1	Grain2
せん断応力の最大値 (MPa)	1.44	1.66	1.55	1.38
すべり面	(1-11)	(-111)	(1-11)	(1-1-1)
すべり方向	[-101]	[-1-10]	[-101]	[10-1]

### 3.3.3 キャスト法で成長させた試料での転位発生と計算結果との比較

本研究での計算の妥当性を調べるために、第5章で述べる浮遊キャスト成長法により作製した試料での転位発生と計算結果を比較した。図3.15は、試料の(a)方位解析画像、(b)亜粒界(転位)密度の分布、(c)方位解析の結果を元に計算したせん断応力の分布を示す。図より、片側の結晶粒でのみ転位が発生し、モデル結晶の時と同様の傾向を示す。また、せん断応力の大きな結晶粒で転位が発生している。このような比較を14サンプルで行った結果、約80%に当たる11サンプルで転位発生とせん断応力の大小が一致した。ここで、実験と計算の結果が一致しなかった一例を図3.16に示す。この場合、図3.16(b)のように、粒界が直線的でなく大きく湾曲しており、そこで応力の集中が起これと考えられる。したがって、転位発生の要因は様々なものが存在するが、多結晶の場合、組織の違いによるせん断応力の違いが主要な要因である。

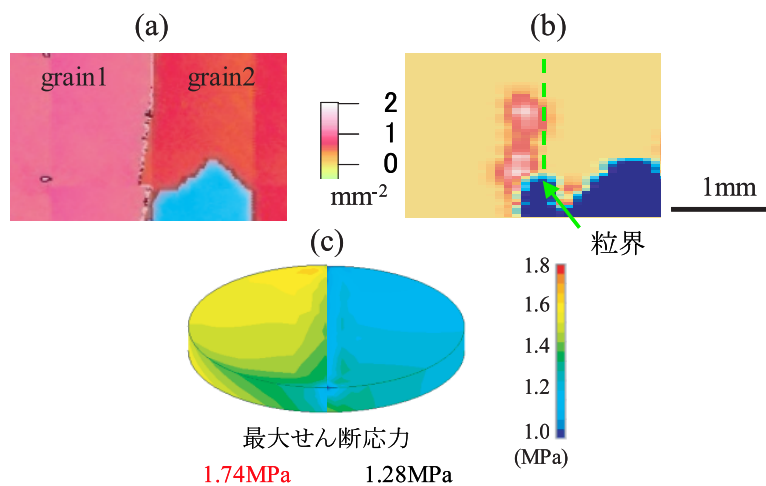


図 3.15 浮遊キャスト成長法により作製した試料の (a) 方位解析画像、(b) 亜粒界密度の分布、(c) せん断応力の分布：せん断応力の大小と転位発生が一致する場合

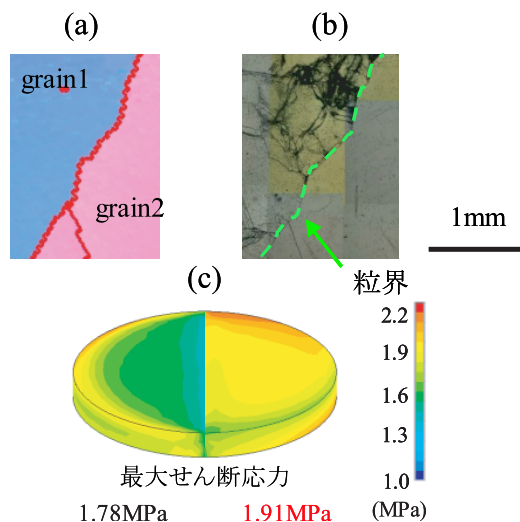


図 3.16 浮遊キャスト成長法により作製した試料の (a) 方位解析画像、(b) エッチピット画像、(c) せん断応力の分布：せん断応力の大小と転位発生が一致しない場合

### 3.4 まとめ

以下に本章の結果を示す。

複合種結晶を用いたモデル結晶の成長実験

- 多結晶に特有な3つの転位発生の特徴を初めて明らかにした。
  1. 粒界から発生する
  2. 成長と共に増殖する
  3. 粒界を挟む片側の結晶粒でのみ発生する。
- 転位の発生した結晶粒においてのみ結晶方位に $0.1^\circ$ 程度の微細なずれが生じた。このずれは $60^\circ$ 転位の発生による亜粒界である。

有限要素法による応力計算

- 多結晶での転位発生では、組織の違いによるすべり面上に働くせん断応力の違いが転位発生に強く影響する。
- 実際のキャスト法での試料の約80%で、組織の違いによるせん断応力の違いによって転位が発生した。

上記の結果より解明した、多結晶での転位発生のメカニズムは以下の通りである。

1. 結晶成長中に外部応力が働く。
2. 結晶組織の違いにより、内部応力であるすべり面上に働くせん断応力に違いが生まれる。
3. せん断応力の大きな結晶粒で、転位発生の臨界せん断応力を越えて転位が発生する。
4. 最初に発生した転位を元に、粒内に増殖する。

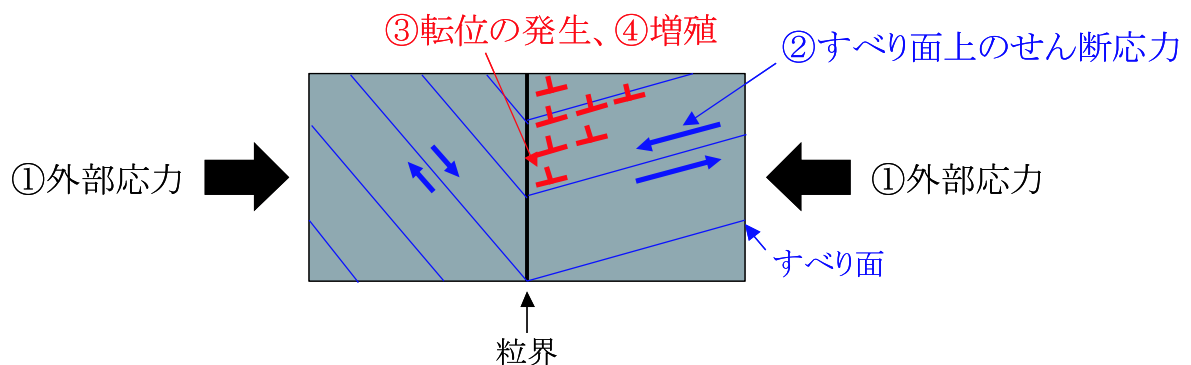


図 3.17 本章で解明した、多結晶に特有な転位発生のメカニズム



### 第三章 参考文献

- [1] C. Donolato, "Modeling the effect of dislocations on the minority carrier diffusion length of a semiconductor", *Journal of Applied Physics* **84** (5), 2656-2664 (1998).
- [2] G. Stokkan, S. Riepe, O. Lohne and W. Warta, "Spatially resolved modeling of the combined effect of dislocations and grain boundaries on minority carrier lifetime in multicrystalline silicon", *Journal of Applied Physics* **101** (5) (2007).
- [3] B. Rynningen, K. S. Sultana, E. Stubhaug, O. Lohne, P. C. Hjemas, "DISLOCATION CLUSTERS IN MULTICRYSTALLINE SILICON", 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference (2007).
- [4] B. Rynningen, G. Stokkan, C. Modanese, O. Lohne, "GROWTH OF DISLOCATION CLUSTERS IN DIRECTIONALLY SOLIDIFIED MULTICRYSTALLINE SILICON", 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference (2008).
- [5] H. J. Moller, T. Kaden, S. Scholz and S. Wurzner, "Improving solar grade silicon by controlling extended defect generation and foreign atom defect interactions", *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **96** (1), 207-220 (2009).
- [6] Z. H. Zhou, S. Mukherjee and W. K. Rhim, "Measurement of thermophysical properties of molten silicon using an upgraded electrostatic levitator", *Journal of Crystal Growth* **257** (3-4), 350-358 (2003).
- [7] W. R. Runyan, *Encyclopedia of Chemical Technology* 826 (1982)
- [8] M. W. Grabski and J. W. Wyrzykowski, "THE EFFECT OF THE SPREADING OF GRAIN-BOUNDARY DISLOCATIONS ON THE TENSILE BEHAVIOR OF A FINE-GRAINED AUSTENITIC STEEL AT HIGH-TEMPERATURES", *Materials Science and Engineering* **44** (2), 229-237 (1980).
- [9] G. Grange, J. Gastaldi and C. Jourdan, "SMALL-ANGLE GRAIN-BOUNDARIES AS LATTICE DISLOCATION SOURCES NEAR THE MELTING-POINT OF ALUMINUM", *Journal of Crystal Growth* **104** (4), 851-856 (1990).
- [10] R. A. Varin and K. Tangri, "THE EFFECT OF BORON AND THERMOMECHANICAL TREATMENT ON THE PROPERTIES OF ULTRAFINE-GRAINED TYPE-316 STAINLESS-STEEL", *Materials Science and Engineering* **72** (2), 177-190 (1985).

### 第3章 多結晶に特有な転位発生メカニズムの解明

- [11] F. F. Lange, "MATHEMATICAL CHARACTERIZATION OF A GENERAL BICRYSTAL", *Acta Metallurgica* **15** (2), 311 (1967).
- [12] I. Yonenaga, "Upper yield stress of Si crystals at high temperatures", *Journal of the Electrochemical Society* **143** (8), L176-L178 (1996).
- [13] J. J. Wortman and R. A. Evans, "YOUNG'S MODULUS SHEAR MODULUS AND POISSON'S RATIO IN SILICON AND GERMANIUM", *Journal of Applied Physics* **36** (1), 153 (1965).

## 第4章 転位発生を抑制する理想的な結晶組織の解明

### 4.1 はじめに

第3章の結果により、多結晶での転位の発生は、方位や粒界性格といった結晶組織の違いによる、すべり面上のせん断応力の違いに起因することを解明した。この結果を利用し本研究では、せん断応力の小さな結晶組織に制御することで転位発生を抑制するというアプローチを行った。そのために本章では、外部応力に対しせん断応力の小さい理想的な結晶組織を、有限要素法の応力計算により解明した。すなわち、結晶組織の制御による転位発生の抑制を行うための基礎知識を得ることが目的である。

本章ではまず、方位や粒界性格がせん断応力に与える影響について調べるため、単結晶モデルと、多結晶モデルでの方位を系統的に変化させ計算を行った。その後、実際の成長で応用可能な組織のうち、せん断応力の小さな理想的な結晶組織の解明を行った。

### 4.2 結晶粒方位とせん断応力との関係

#### 4.2.1 単結晶モデル

まず、結晶粒方位とすべり面上のせん断応力との関係を調べるために、単結晶モデルの場合について計算を行った。単結晶モデルでは、前章の計算モデルで左右の結晶粒の方位を同一にし、成長方向に対し、 $\langle 100 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ の2種類の場合について計算を行った。

図4.1と図4.2は、X、Y、Zの方向がそれぞれ、 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ の結晶と、 $[11-2]$ 、 $[-110]$ 、 $[111]$ の結晶に関する計算結果を示す。前章では、12種類のすべり面上のせん断応力のうちの最大値を評価していたが、図4.3は、すべてのすべり面のせん断応力を示し、図4.1、図4.2は、特徴的な4種類のすべり面、すべり方向に対するせん断応力の分布を示す。ここで、図4.3の値は、円筒形のモデルの中の粒界近傍のせん断応力の最大値を示す。

成長方向が $[001]$ の場合、図4.1に示すように、 $\{111\}$ 面で構成される8面体のすべての面に外部応力は均等に作用する。そのため、外部応力を印加した面に平行な方向を除き、すべてのせん断応力が等しい値となる。一方、成長方向が $[111]$ の場合、8面体は図4.2のような配置をとり、外部応力が8つのすべり面に対して均等ではない。転位は上降伏点を越えるせん断応力が加わった場合発生するため、12種類のせん断応力のなかで最大値となるものが重要となる。したがって、外部応力がすべてのすべり面に均等に働く $[001]$



#### 第4章 転位発生を抑制する理想的な結晶組織の解明

よりも、特定のすべり面で外部応力が集中する  $[111]$  の方が転位は発生しやすい。このように、外部応力に対して  $\{111\}$  面の配置の対称性が高い方位が最大せん断応力を最も低減できる方位であることが分かった。

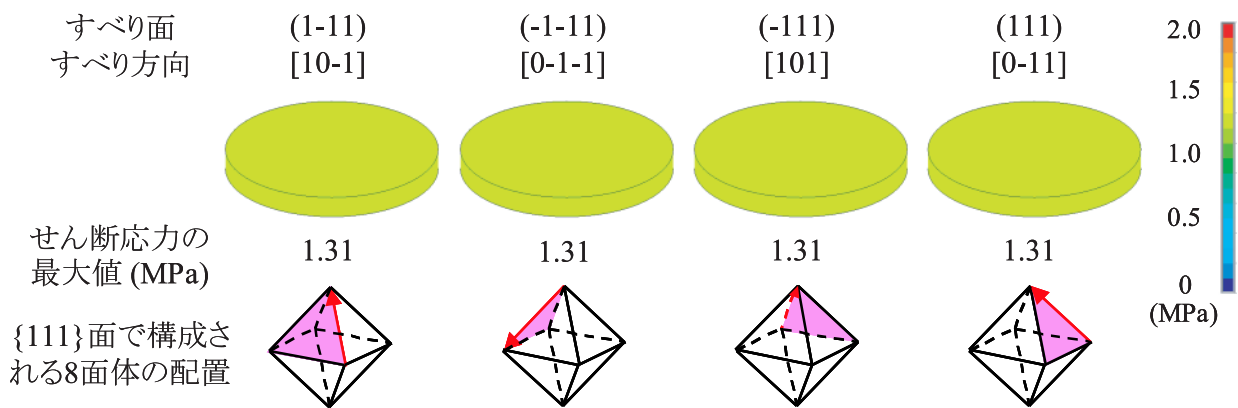


図 4.1 単結晶モデルの計算結果（成長方向  $[001]$ ）

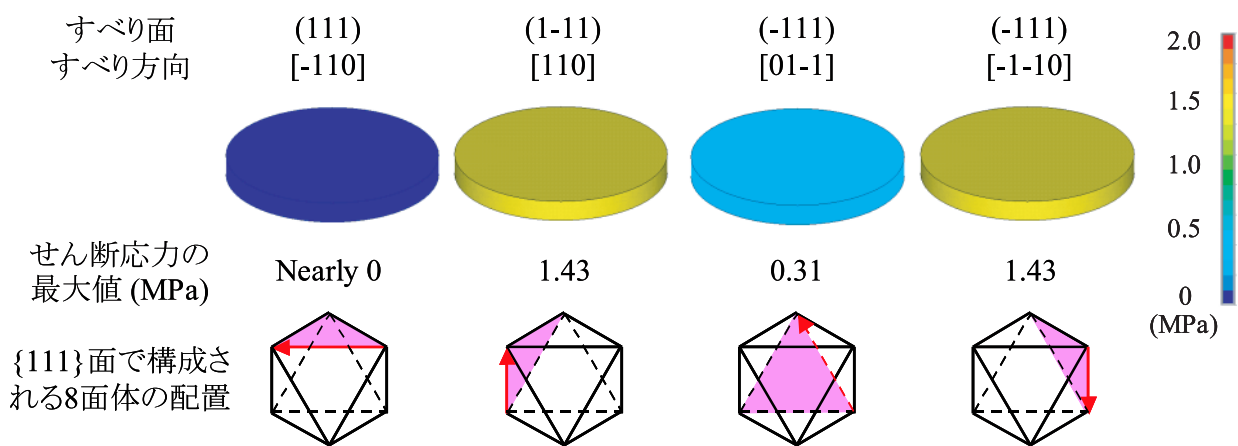


図 4.2 単結晶モデルの計算結果（成長方向  $[111]$ ）

#### 4.2. 結晶粒方位とせん断応力との関係

すべり方向			すべり面			成長方向	
						[001]	[111]
x	y	z	x	y	z	せん断応力 (Pa)	
-1	1	0	1	1	1	Nearly 0	Nearly 0
0	-1	1	1	1	1	$1.31 \times 10^6$	Nearly 0
1	0	-1	1	1	1	$1.31 \times 10^6$	Nearly 0
-1	-1	0	-1	1	1	Nearly 0	$1.43 \times 10^6$
1	0	1	-1	1	1	$1.31 \times 10^6$	$1.43 \times 10^6$
0	1	-1	-1	1	1	$1.31 \times 10^6$	$3.08 \times 10^5$
1	-1	0	-1	-1	1	Nearly 0	$1.38 \times 10^2$
0	1	1	-1	-1	1	$1.31 \times 10^6$	$1.43 \times 10^6$
-1	0	-1	-1	-1	1	$1.31 \times 10^6$	$1.43 \times 10^6$
1	1	0	1	-1	1	Nearly 0	$1.43 \times 10^6$
-1	0	1	1	-1	1	$1.31 \times 10^6$	$3.08 \times 10^5$
0	-1	-1	1	-1	1	$1.31 \times 10^6$	$1.43 \times 10^6$

図 4.3 等価な{111}面上の [110] 方向のせん断応力

## 4.2.2 多結晶モデル

次に、多結晶モデルでの計算結果の一例を図4.4に示す。このモデルでは、両結晶粒の成長方向を $[111]$ にそろえ、Grain1で成長方向に対し $45^\circ$ 回転させた結晶を、Grain2で成長方向に対し $80^\circ$ 回転させたときの計算結果である。単結晶モデルの場合と同様に、結晶粒方位に対しせん断応力の大きさは依存することが分かる。さらに、多結晶モデルでは、各結晶粒の内部で応力分布ができ、粒界近傍に応力は集中する。これは、左右の結晶粒の弾性定数やすべり面の方向の不連続が起因したものと考えられる。すなわち、多結晶の場合では、せん断応力は結晶の方位だけでなく、左右の結晶の方位関係、すなわち粒界性格にも影響する。

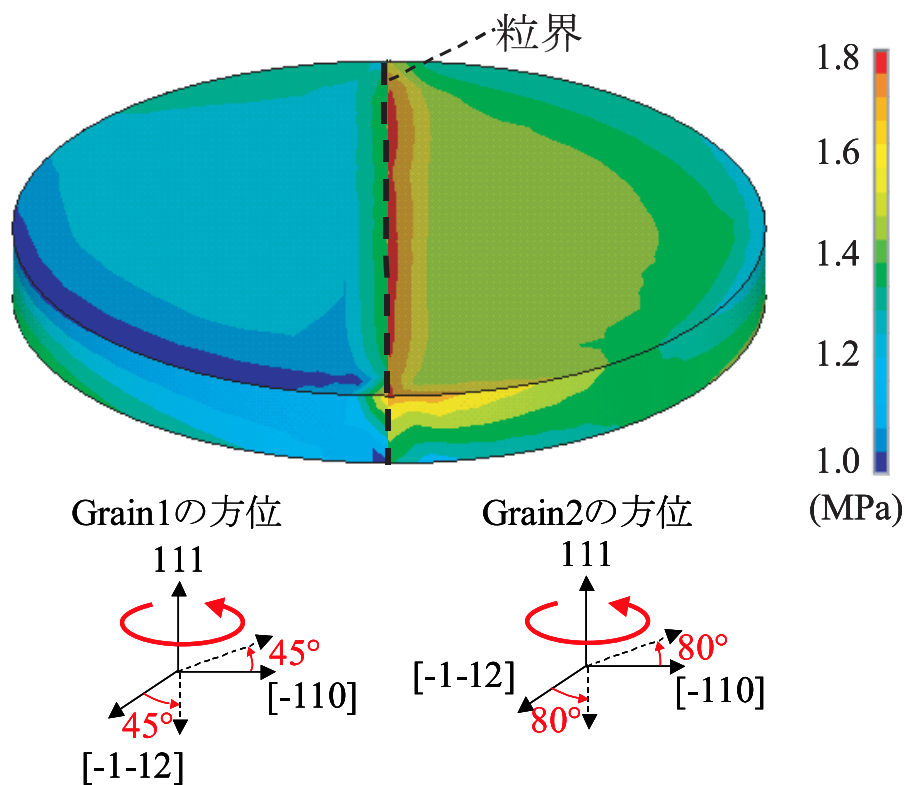


図 4.4 多結晶モデルの計算結果の一例

## 4.3 粒界性格とせん断応力との関係

次に粒界性格とせん断応力との関係を解明するため、2つの結晶粒の方位を系統的に変化させた計算を行った。

### 4.3.1 計算パラメータ

2つの結晶粒の方位を系統的に変化させるため、次のような計算を行った。まず、図4.5に示すように、Grain1とGrain2の成長方向に対する方位 $Z_1$ 、 $Z_2$ を固定し、成長方向を軸に独立に結晶の方位を回転させた。回転は $0^\circ$ から $180^\circ$ まで $5^\circ$ 刻みで計算を行い、この時のGrain1とGrain2の回転角を $\theta_1$ 、 $\theta_2$ とした。様々な回転角のモデルで計算したせん断応力の最大値を図にプロットした。最後に、 $Z_1$ 、 $Z_2$ を様々な方位について計算した。表4.6は、回転を行う前の結晶方位を示す。

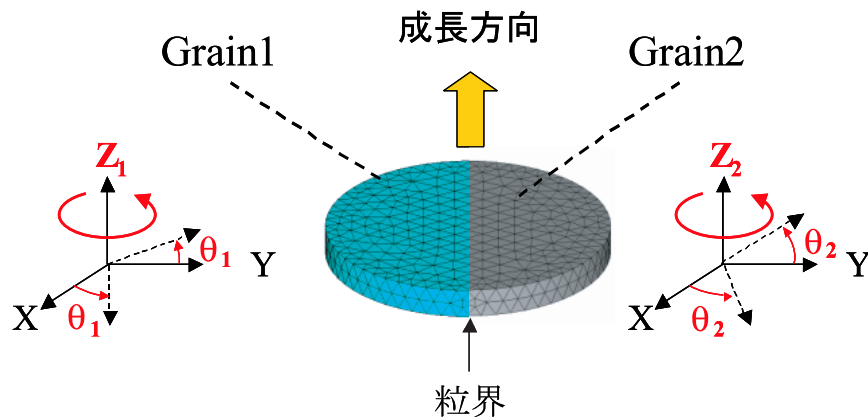


図 4.5 計算のパラメータ

表 4.6 計算を行った方位の回転を行う前のジオメトリ

Z (成長方向)	X	Y
[001]	[100]	[010]
[011]	[100]	[01-1]
[111]	[-1-12]	[-110]
[011] (デンドライト)	[-21-1]	[-1-11]
[112] (デンドライト)	[-110]	[-1-11]

### 4.3.2 様々な方位でのせん断応力計算結果

図4.7は結晶の成長方向が(a)<100>、(b)<110>、(c)<111>の場合の結果である。これらの図でX軸はGrain2の回転角 $\theta_2$ を、Y軸はGrain1の回転角 $\theta_1$ を示し、そのときのモデルのせん断応力の最大値をカースケールで表す。<100>配向の場合は、Z軸に関する回転に対してせん断応力は全く変化しない。これは、外部応力がX-Y平面から等方的に印加されるためである。これは、図4.1で示したように8面体の配置が外部応力に対して変化しないためである。<110>配向の場合には、Z軸の回転に関して4回対称性が現れる。<111>配向の場合には、3回対称性が現れ、特に $Y = X$ のラインに沿ったときせん断応力が小さくなる。 $Y = X$ のラインは単結晶の方位関係であり、単結晶から方位がずれる程、せん断応力は大きくなる。すなわち、<111>配向では粒界近傍で応力が集中する影響が大きいことが分かる。また、図4.7に示す3つの図を比較すると、<111>配向が最もせん断応力が大きく、<110>、<100>の順で応力が小さくなる。すなわち、結晶の成長方向を<100>に制御することにより、転位の発生が抑えられることを意味する。しかし、そのような組織へ制御することは不可能に近い。そこで次節では、キャスト成長法に即した組織制御法の提案と、その中で最も転位発生を抑制できる組織を解明する。

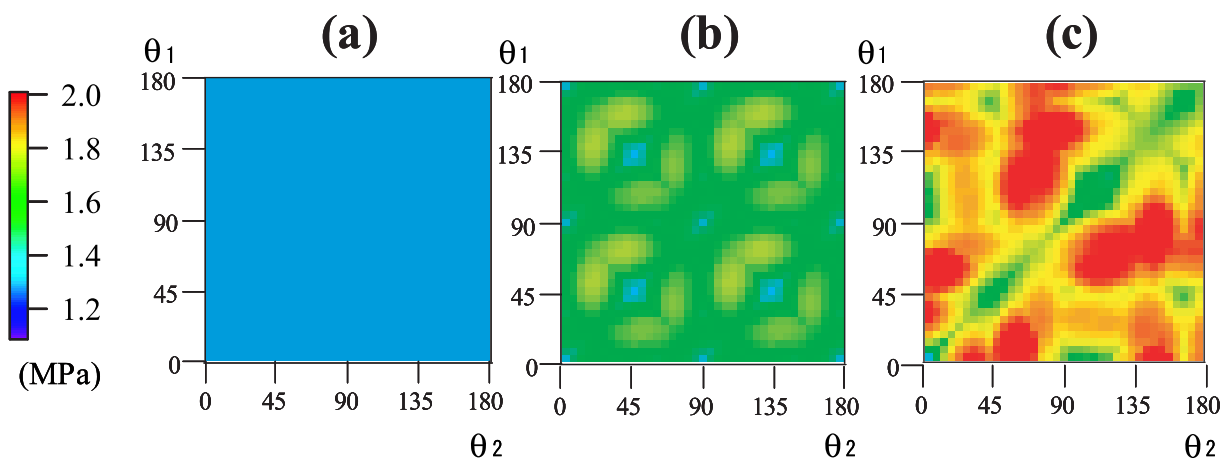


図4.7 成長方向に配向させたせん断応力計算結果 (a)<100>配向、(b)<110>配向、(c)<111>配向

## 4.4 転位発生を抑制する理想的な結晶組織の解明

本研究では、組織制御による転位発生の抑制を目的としているが、一方向キャスト成長法で結晶組織の制御を行うことは非常に困難である。これは、核形成時の方位がランダムであることに起因する。そこで、本研究では、結晶成長初期での方位の制御を実現するために、Si の融液成長で頻繁に出現するデンドライト成長に着目した。

### 4.4.1 デンドライト成長を利用した組織制御法の提案

デンドライト成長とは広義には樹枝状の成長を指すが、Si では、デンドライトの中心に2本の(111)双晶を持つ twin-related デンドライト (ファセットデンドライト) と双晶を持たない twin-free デンドライトがある [1]。twin-free デンドライトは過冷却度が 100K 以上という非常に特殊な状況でのみ発生する。通常 Si の融液成長のように過冷却度の小さな条件ではファセットデンドライト成長である。ファセットデンドライトはその中心に(111)双晶が存在するため、図 4.8 の様に、デンドライトの伸びる方向が $\langle 112 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ の2種類に限定される。このデンドライトの方位の特徴から、結晶成長初期にデンドライト成長を坩堝底面に沿って発現させると、結晶の方位をキャストの成長方向に対して、 $\langle 110 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ に制御することが可能である。また、粒界性格も 1.4.1 節で述べた5つの自由度のうち、相対方位差がデンドライトの種類により限定されるため、粒界面はデンドライトの接触角により系統的に制御することができる。ここでデンドライトの接触角とは、図 4.9 に示すような接触する2つのデンドライトの伸びる方向のなす角度である。また、本研究においてはキャスト法での成長方向を基準とし、図 4.8(a) のデンドライトを $\langle 110 \rangle$ デンドライト、図 4.8(b) を $\langle 112 \rangle$ デンドライトと定義する。

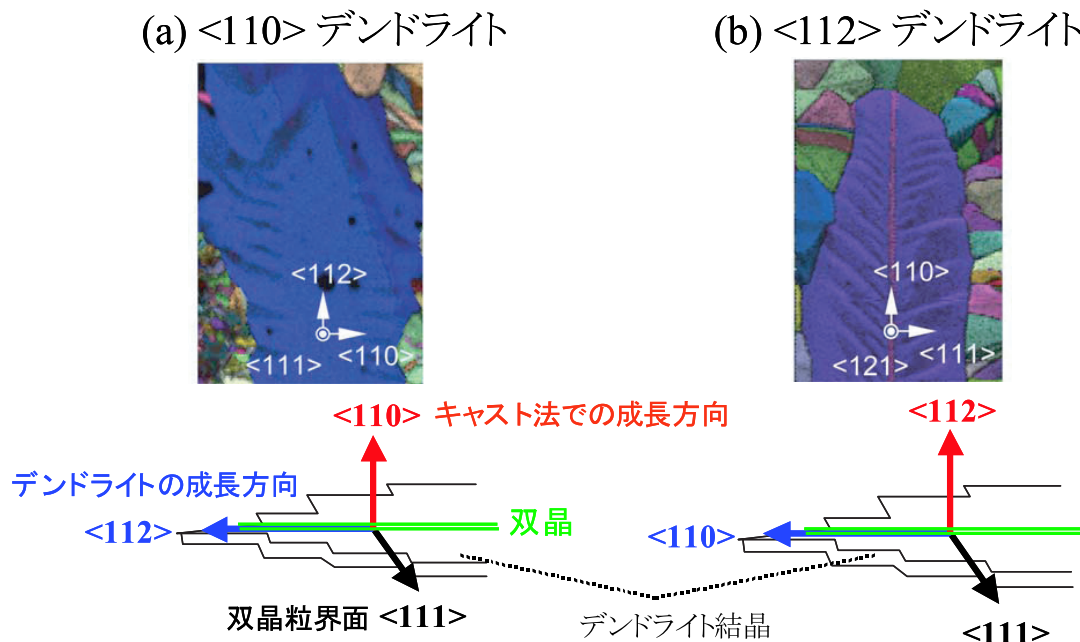


図 4.8 ファセットデンドライトの種類と方位関係

### 粒界の5つの自由度

- 相対方位差×3 → ・デンドライトの方位(<110> or <112>)  
 粒界面×2 → ・デンドライトが接触する際の角度

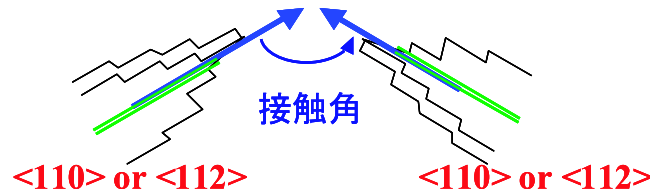


図 4.9 デンドライト成長を利用した結晶組織の制御

### 4.4.2 デンドライトの方位関係を用いた計算

デンドライトを利用した組織制御で、最もせん断応力を小さくする理想的な結晶組織を解明するため、デンドライトの方位関係を利用し前節と同様の応力計算を行った。デンドライトの方位関係は表 4.6 に示す。

図 4.10 は (a)<110>と (b)<112>デンドライトの方位から計算した結果をである。<110>と<112>の結果を比較すると、単結晶の場合を示す  $Y=X$  のラインでは応力の値に大きな違いは見られないが、その他の方位関係では<110>デンドライトの方が応力が小さい。すなわち、<110>デンドライトを利用し、成長方向に対し方位を<110>に配向させることでせん断応力を低下させることができる。また、図より回転角が変化するとせん断応力の値も大きく変わることが分かる。この傾向は<112>デンドライトの結果で顕著である。ここで、計算での回転角は、実際の成長でのデンドライトの接触角に対応する。すなわち、デンドライトの接触角がせん断応力制御する重要なパラメータであることが示唆される。

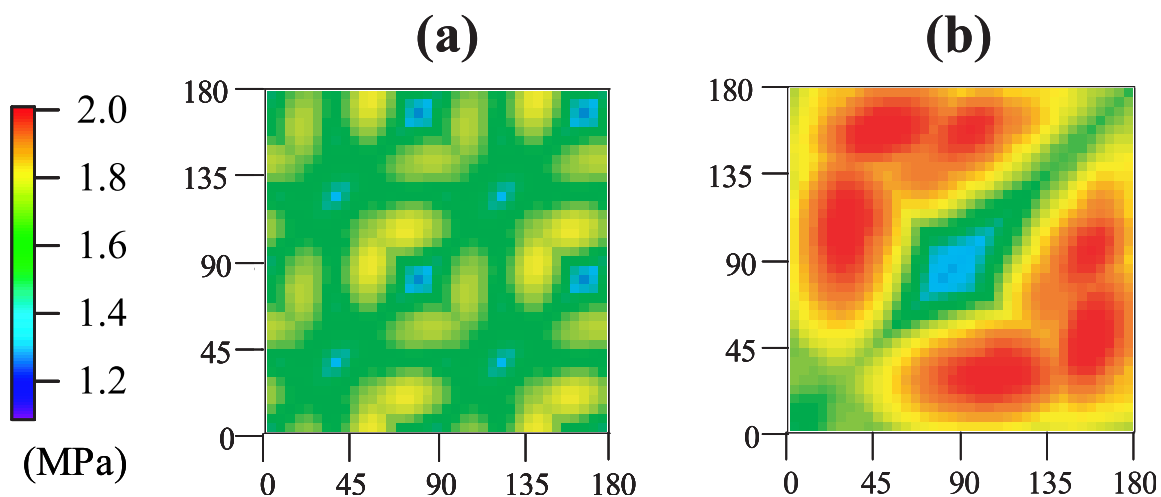


図 4.10 デンドライトの方位関係を用いたせん断応力の計算結果 (a)<110>デンドライト、(b)<112>デンドライト

## 4.5 まとめ

以下に本章の結果を示す。

結晶組織とすべり面上のせん断応力との関係

せん断応力が小さい結晶組織は、

- 方位：外部応力に対してすべてのすべり面の対称性が良い方位
- 粒界：弾性定数やすべり面の方向の不連続性が小さい粒界

であることを解明した。具体的には、 $\langle 100 \rangle$ 配向、 $\langle 110 \rangle$ 配向、 $\langle 111 \rangle$ 配向の順でせん断応力が小さい組織である。

デンドライトの方位関係を利用した応力計算

- $\langle 112 \rangle$ よりも $\langle 110 \rangle$ デンドライトを利用した組織の方がせん断応力が小さい
- デンドライトの接触角がせん断応力を制御する重要なパラメータである

本章では、結晶組織とせん断応力との関係を解明し、デンドライト成長を利用した組織制御による転位発生の抑制の指導原理を構築した。





## 第四章 参考文献

- [1] K. Nagashio and K. Kuribayashi, "Growth mechanism of twin-related and twin-free facet Si dendrites", *Acta Materialia* **53** (10), 3021-3029 (2005).



## 第5章 デンドライト成長を利用した結晶組織の制御と結晶欠陥との関係

### 5.1 はじめに

一方向キャスト成長法により作製されたインゴットの結晶組織は結晶成長の初期過程において大部分が決定される。図 5.1 は一方向キャスト法で成長させた試料の方位解析画像を成長方向順に並べた図である。この図は、成長方向に対し垂直に切断した面の画像である。結晶粒の大きさや形は、成長と共に若干変化するが、成長初期の結晶粒の方位や分布を受け継いで成長することが分かる。このように、一方向キャスト成長法では、成長初期においてその組織を制御することが非常に重要である。

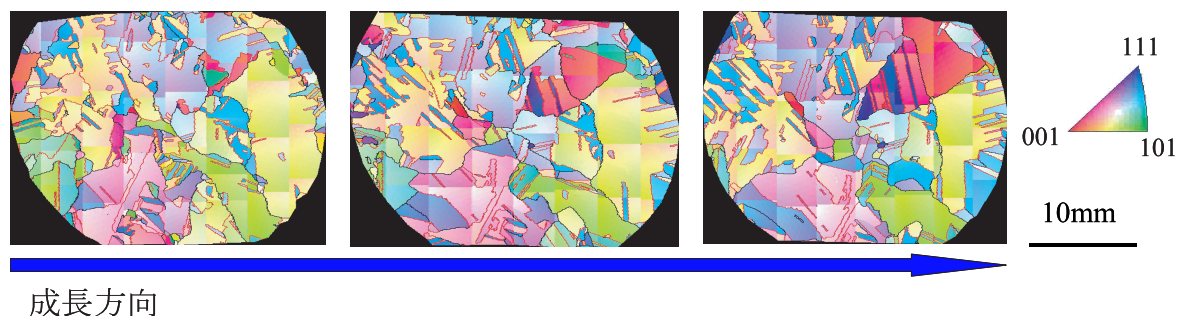


図 5.1 一方向キャスト成長法ので育成した試料の方位解析画像

#### 5.1.1 デンドライト利用キャスト成長法

キャスト法において、結晶組織制御、結晶欠陥密度低減の先行研究にデンドライト利用キャスト成長法がある [1, 2]。この方法は、成長初期にルツボの底面に沿ってデンドライト成長を発現させ、その後、一方向に成長させる。デンドライト成長は、デンドライトの成長方向に対する成長速度が速いため、大きな結晶粒の組織にすることが可能である。また、結晶の方位が $\langle 110 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ に限られているため、組織の制御が可能である。実際に、藤原らはデンドライト利用キャスト法で結晶を作製し、その結晶の方位や結晶粒サイズの制御に成功している。また、その多結晶を用いた太陽電池は従来のものと比較し、高効率となることが実証されている。

デンドライトの成長機構は本研究室の前田、福田らによりその場観察装置を用いて詳細

## 第5章 デンドライト成長を利用した結晶組織の制御と結晶欠陥との関係

に調べられた [3]-[6]。それによると、ファセットデンドライトが発現するためには中心に2本の双晶が形成されること、および、10K以上の過冷却度が必要（温度勾配にも依存する）である。また、先に述べた $\langle 110 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ デンドライトの発現条件として $\langle 112 \rangle$ デンドライトの場合は平均16K、 $\langle 110 \rangle$ デンドライトの場合は平均11Kの過冷却度が必要である。すなわち過冷却度を制御することにより、デンドライトの種類も制御できる。一般に、成長初期に大きな過冷却度を与えると、核形成頻度が増え、結晶粒が細くなる。そのため、局所的に過冷却をかけるなど多数の核が発生しないようにする工夫が必要である。

## 5.2 浮遊キャスト成長法

### 5.2.1 融液上部からの核形成

ファセットデンドライトを発生させるには大きな過冷却度が必要であるが、大きな過冷却を与えると核形成頻度も増加する。通常のキャスト法での核形成は、図 5.2(a) のように、核がルツボの底面の離珪剤上で液滴状となる不均一核形成である。このときの液滴のルツボとの接触角  $\theta$  は 3 層の境界線上での界面張力の釣り合いにより以下の式 (5.1) で与えられる。

$$\gamma_{SL} \cos \theta = \gamma_{WL} - \gamma_{WS} \quad (5.1)$$

式 (5.1) はヤングの関係式と呼ばれ、この式で  $\gamma_{SL}$ 、 $\gamma_{WL}$ 、 $\gamma_{WS}$  はそれぞれ、結晶と液相、壁と液相、壁と結晶の界面自由エネルギー密度を表す。壁と液相の間の界面自由エネルギーが大きく  $\gamma_{WL} > \gamma_{WS} + \gamma_{SL}$  の時は、壁が結晶相で覆われる完全濡れとなる。反対に、 $\gamma_{WS} > \gamma_{WL} + \gamma_{SL}$  ならば、壁は液相で覆われ、結晶相は球状となり全くぬれない。

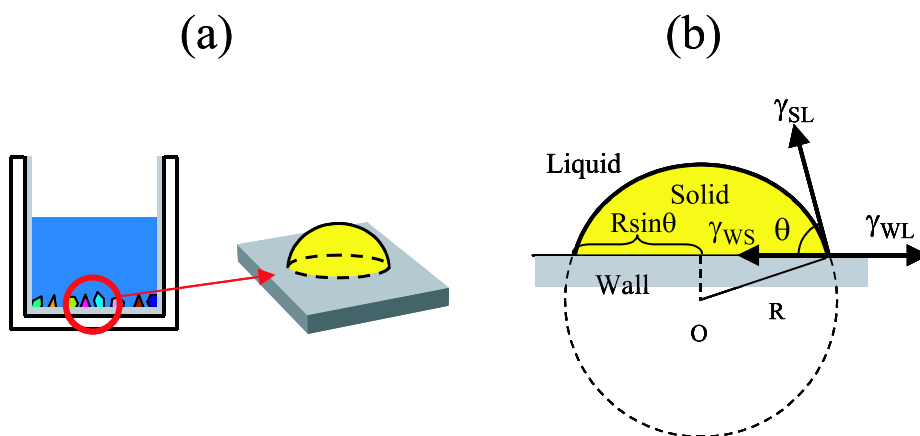


図 5.2 (a) 坩堝底での不均一核形成の様子 (b) 界面エネルギーと濡れ角との関係

不均一核形成に必要な自由エネルギー  $\Delta G_{het}$  は、3 次元の球状の核となる均一核形成に必要な自由エネルギー  $\Delta G_{homo}$  と比べると、式 (5.3) で表される  $\Phi(\theta)$  の項だけ小さくなる。

$$\Delta G_{het} = \Phi(\theta) \cdot \Delta G_{homo} \quad (5.2)$$

$$\Phi(\theta) = \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4} \leq 1 \quad (5.3)$$

これらの式 (5.2)、(5.3) より、濡れ角が  $\theta = \pi$  という全く濡れないときは  $\Phi(\pi) = 1$  であり、均一核形成と同じエネルギー障壁となる。一方、 $\theta = 0$  という完全濡れの時は  $\Delta G_{het} = 0$  と

なりエネルギー障壁がない。このように一般に接触角  $\theta$  が小さいほど、核形成に必要なエネルギー障壁は小さい。図 5.3 は様々な濡れ角の時の核形成頻度を Si の物性値を用いて計算した結果を示す [7]-[10]。接触角が小さいほど小さな過冷却で核が発生する。また、均一核形成の場合は不均一に比べ、特に大きな過冷却が必要である。実験的にも 100K 以上の過冷却度が必要であることが確かめられている [11, 12]。以上のことから、核形成を抑えて大きな過冷却を与えるためには界面エネルギーに着目することが必要であると理解される。

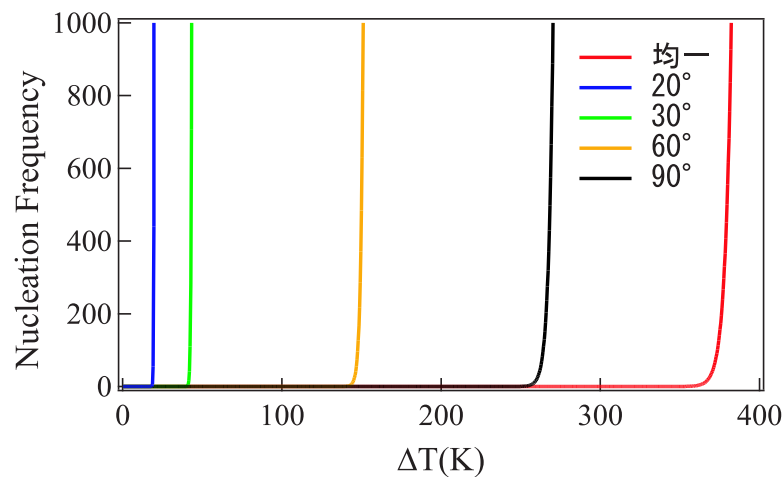


図 5.3 様々な接触角における過冷却度と核形成頻度の関係

そこで  $\gamma_{ws}$  が大きくなると予想される、融液上部の気液界面で核を形成することに着目した。融液上部での核形成を想定し、式 (5.1) の壁を気体とすると、 $\gamma_{SL} = 0.30 \text{ (J/m}^2\text{)}$  [7]、 $\gamma_{WL} = 0.72 \text{ (J/m}^2\text{)}$  [10]、 $\gamma_{ws} = 1.15 \text{ (J/m}^2\text{)}$  [13]、より、

$$\gamma_{ws} > \gamma_{WL} + \gamma_{SL} \quad (5.4)$$

となり、気体上では全く濡れない、すなわち均一核形成を起こすことが分かる。したがって、融液上部の気液界面から結晶の成長を開始させれば、核形成頻度を増加させず、大きな過冷却度を与えることができ、さらにファセットデンドライトの発現頻度が多くなることが予想される。そこで本研究では、通常のキャスト法とは逆の温度勾配とすることで、気液界面から坩堝底へ向かって結晶を成長させる方法を考案し、浮遊キャスト成長法と名づけた。

## 5.2.2 浮遊キャスト法の成長方法

図 5.4 は本研究で用いた炉の模式図である。浮遊キャスト法では、縦方向の温度分布を精密に制御する必要があり、3 ゾーンのカーボンヒーターを備えた炉を利用した。中心には、坩堝を置く  $\phi 150\text{mm}$  のカーボン製の台を設置し、その中心にある熱電対により坩堝底の温度を測定する。また、炉の上部にはカメラを用いた観察窓がある。排気系としてロータリーポンプとクライオポンプがあり、高真空状態まで排気可能である。給気はチャンバー内に Ar と窒素を  $0.1 \sim 5\text{l/min}$  で流すことができる。

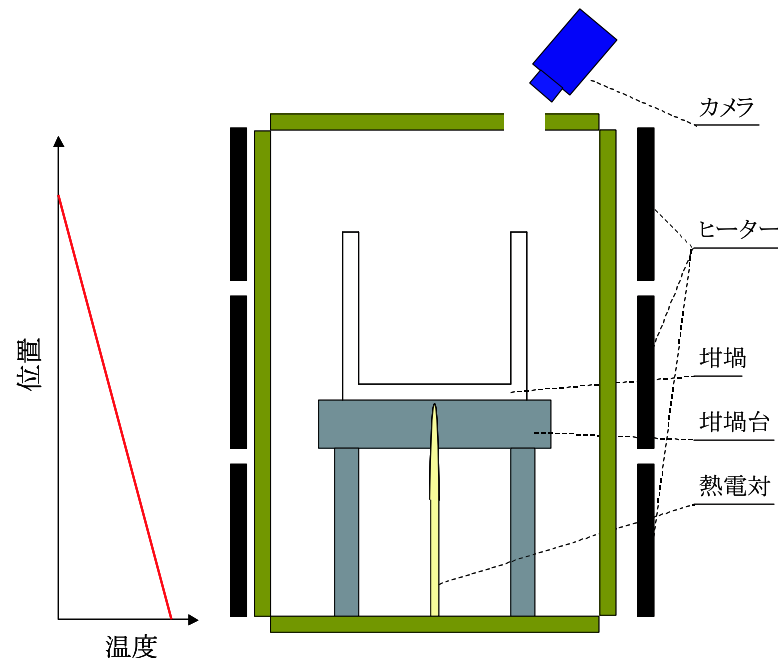


図 5.4 結晶成長炉の模式図

ルツボは高純度石英ガラスであり、内径  $\phi 100\text{mm}$ 、肉厚  $1\text{mm}$  の円筒形のものと、 $70\text{mm}$  角、肉厚  $1\text{mm}$  の坩堝を使用した。ルツボの内面には、第??章のブリッジマン成長法と同様の方法で離珪剤を塗布した。原料はノンドープの高純度多結晶 Si(純度： $n > 300\Omega\text{cm}$ 、 $p > 3000\Omega\text{cm}$ ) $700\text{g}$  であり、ドーパントとして B 添加の ( $< 0.02\Omega\text{cm}$ ) CZ 単結晶  $0.6\text{g}$  を加え、離珪剤を塗布したルツボ中に入れた。このドーパント量は成長後の結晶の抵抗がおよそ  $1\Omega\text{cm}$  の p 型となるように調整した。

成長前には、ロータリーポンプとクライオポンプにより一昼夜真空引きし、約  $10^{-4}\text{Pa}$  まで排気した後、Ar ガスで置換した。成長中は、Ar ガスを常時  $4\text{l/min}$  で流した。初め炉内の温度を  $1490^\circ\text{C}$  まで昇温した後、その温度で、原料を完全に解かした。次に各ヒーターの出力を変えて温度勾配を上部が低温になるように設定し、その後 3 つのヒーターすべてを同時に  $0.5^\circ\text{C/min}$  の速度で降温させることで、結晶を上部から下部へと成長させた。



### 5.2.3 浮遊キャスト成長結果:成長の挙動

図 5.5 は実際に浮遊キャスト法により結晶が成長している過程を、上部のカメラで観察した結果である。これらの画像では、周辺部はルツボ、中心にはルツボから剥離した離珪剤が浮いている。この離珪剤は原料の Si が融解する際に剥がれたものである。成長初期において、融液中に浮いた離珪剤や坩堝壁から核形成が起き、デンドライト成長が起こることが分かる。その後、離珪剤と坩堝壁から発生したデンドライトはさらに成長し、それらが互いに接触することで粒界が形成される。前節で想定したように、気液界面からは結晶が成長せず、さらに結晶はすべてがデンドライト成長により成長した。このような結果は、浮遊キャスト成長法に特有の現象であるため、浮遊キャスト法はデンドライトによる組織制御を行うための成長法として最適である。

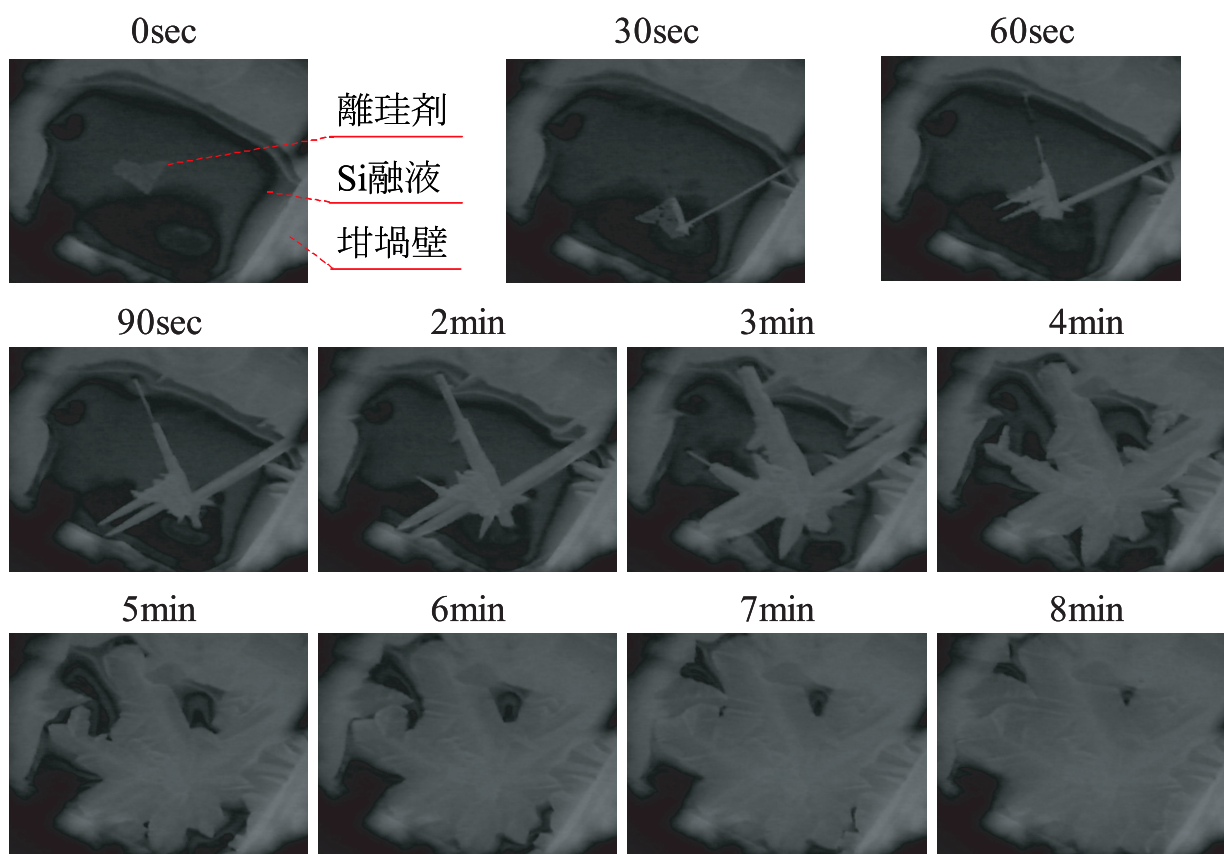


図 5.5 浮遊キャスト法での成長の様子

図 5.6 は図 5.5 で成長した結晶上面と、成長方向に垂直な面で切り取った試料の方位解析結果を示す。上面の写真からは、デンドライトの伸びる方向が非常に明瞭に観察でき、デンドライト同士の接触角を的確に測定できる。一方、方位解析の画像により、デンドライトの方位である $\langle 112 \rangle$ に対応するピンク色の結晶が大部分を占めていることがわかる。すなわち、このデンドライト成長により結晶方位の制御と結晶粒の粗大化が実現できることが分かる。

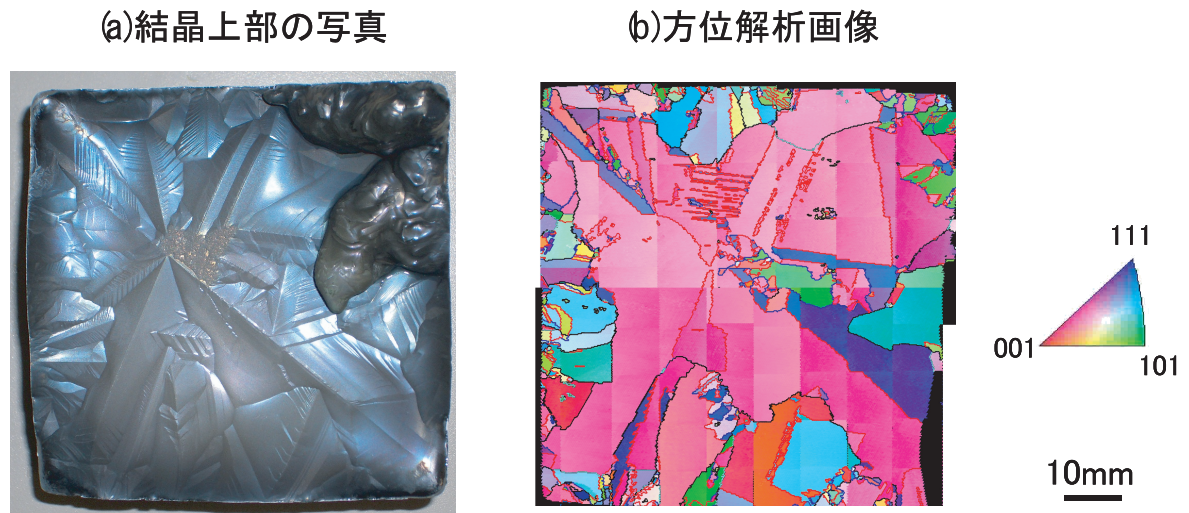


図 5.6 浮遊キャスト成長法で成長させた結晶の (a) 上面の写真、(b) 成長方向に垂直な面の方位解析の画像

## 5.2.4 浮遊キャスト成長結果:従来法との結晶組織の比較

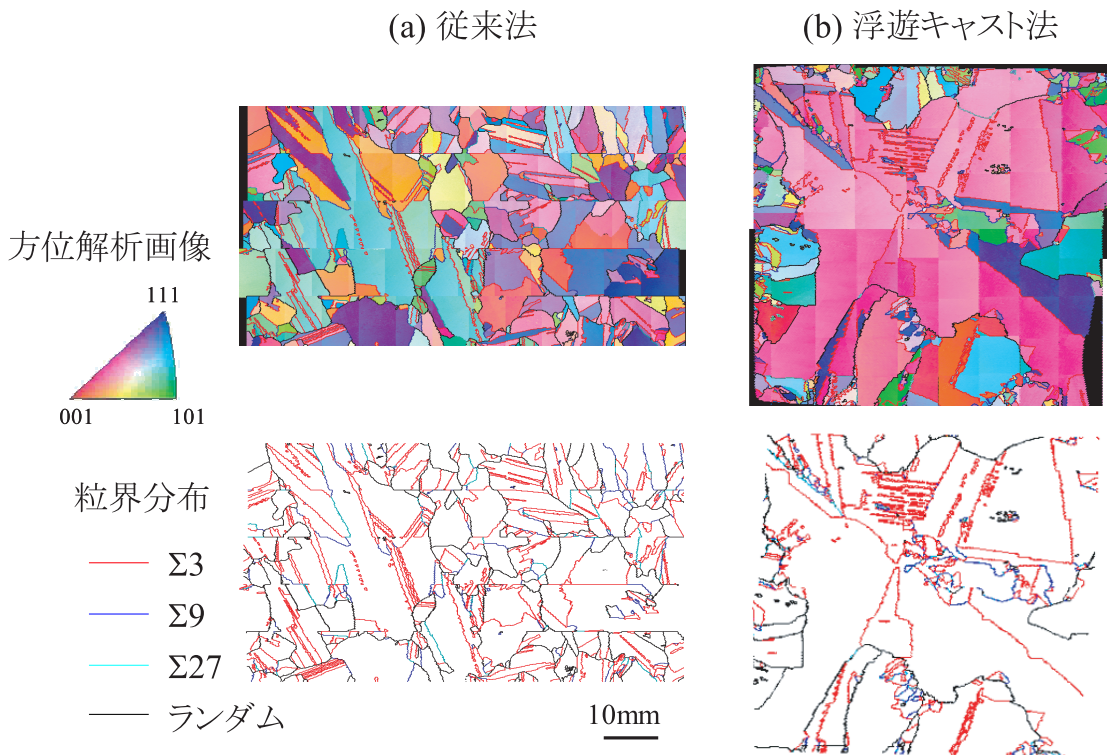


図 5.7 従来法と浮遊キャスト法での比較 (a) 従来法、(b) 浮遊キャスト法

図 5.7 は従来法と浮遊キャスト法で成長させた試料の成長方向に垂直な断面の方位解析画像と、粒界の分布である。粒界の分布図では  $\Sigma 3$  粒界を赤、 $\Sigma 9$  粒界を青、 $\Sigma 27$  粒界を水色、ランダム粒界を黒で表す。それ以外の  $\Sigma 5$  や  $7$  等の粒界は出現頻度が小さいため示していない。図より、浮遊キャスト法で成長させた試料では結晶粒が大きく、その平均粒サイズも浮遊キャストで  $1.89\text{cm}^2$ 、従来法で  $0.37\text{cm}^2$  と一桁近くも向上する。粒界についても浮遊キャスト法の試料では電氣的に活性なランダム粒界があまり見られない。これらをより具体的に示すために、粒界の種類別の粒界密度と全粒界に対する割合を図 5.8 に示す。この図での粒界密度とは、単位面積あたりに占める粒界の長さを表す。2つの結晶を比べると、特にランダム粒界の長さが従来法では長い。それ以外の粒界では、浮遊キャストの結晶での  $\Sigma 3$  粒界が若干多いが、あまり変化は見られない。ランダム粒界は、核が衝突する際にその境界で形成されるが、この図より、浮遊キャスト法では核形成の頻度が小さいことがわかる。これは、浮遊キャスト法で、核形成サイトが坩堝壁などに限定され、さらに、デンドライト成長の成長速度が速いため、別の核形成が起こる前にその核が気液界面全体に成長したためと考える。また、 $\Sigma 3$  粒界が発生する原因は様々存在するが [14, 15]、成因としては、その粒界エネルギーが小さく、成長中の小さな温度揺らぎや、歪みといった要因で簡単に発生するためと考えられる。 $\Sigma 9$ 、 $27$  粒界は、 $\Sigma 3$  粒界から分裂してできる粒界である。第 1.4.1 節で述べたように、対応粒界が分裂する際には、分裂後の粒界同士の  $\Sigma$  値をかける、または割った値となる。例えば、 $\Sigma 3$  からは、 $\Sigma 3$  と  $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 9$  からは  $\Sigma 27$

と $\Sigma 3$ や $\Sigma 3$ と $\Sigma 3$ の粒界に分裂する。そのため、発生頻度の高い $\Sigma 3$ に起因する粒界の密度も多い。

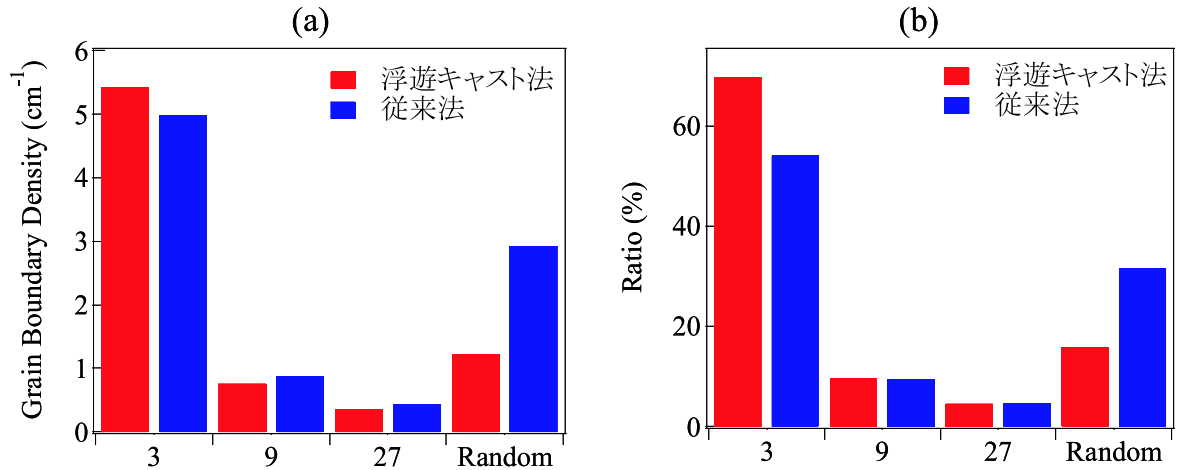


図 5.8 従来法と浮遊キャスト法での粒界種類別の比較 (a) 粒界密度、(b) 全粒界に対する割合

図 5.7 より、浮遊キャスト法では、結晶方位が $\langle 112 \rangle$ 付近にそろうことが分かる。そこで、方位の分布のばらつきを示すために、図 5.9 に図 5.7 の試料の方位をステレオ投影図を用いて示す。この図では、測定点での試料法線方向の方位をステレオ投影図上の点として表す。図より、従来法の結晶では、試料の方位がランダムであるのに対し、浮遊キャスト法では、方位がある程度固まり、 $\langle 112 \rangle$ 付近が多いたことが分かる。また、 $\langle 110 \rangle$ から少しずれた部分にも方位が配向することが分かる。これはデンドライト成長がある程度固液界面に平行に成長することを示す。

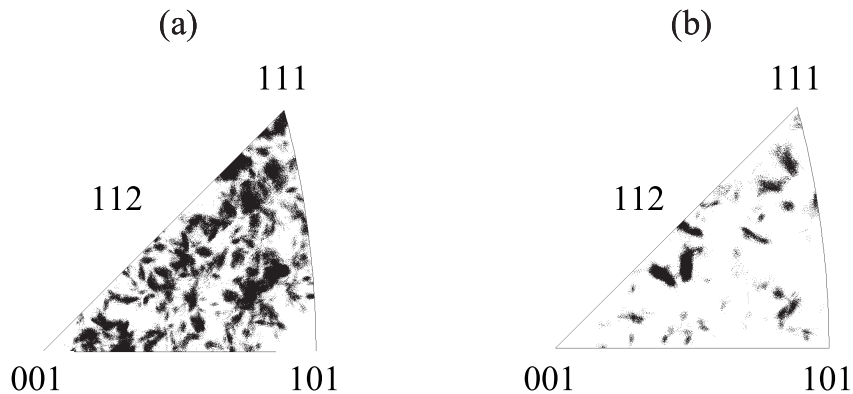


図 5.9 ステレオ投影図 (a) 従来法、(b) 浮遊キャスト法



そこで、デンドライトがどの程度気液界面と平行に成長するのかを定量的に調べるために、X線回折を利用して極点図測定を行った。図5.10には実際に測定した試料法線方向からの{110}面の極点図の一例を示す。この図で、極点図の中心からピークが観察された点での半径方向の角度を調べることで、{110}面と結晶表面とのずれ角が求められる。測定では浮遊キャスト法で成長させた試料のデンドライト25サンプルについて測定をした。その結果、 $\langle 110 \rangle$ デンドライトでは平均  $10.06^\circ$ 、分散  $4.49^\circ$ 、 $\langle 112 \rangle$ デンドライトでは平均  $10.1^\circ$ 、分散  $3.89^\circ$  のずれが固液界面に行な面とデンドライトの成長した面との間で存在することが分かった。以上のようにデンドライト結晶が気液界面にほぼ水平に成長した原因として、気液界面からの熱輻射が考えられる。気液界面では、熱伝導に加え、輻射による熱の逃げが多く、より過冷却の大きい気液界面付近に沿って成長したと考えられる。

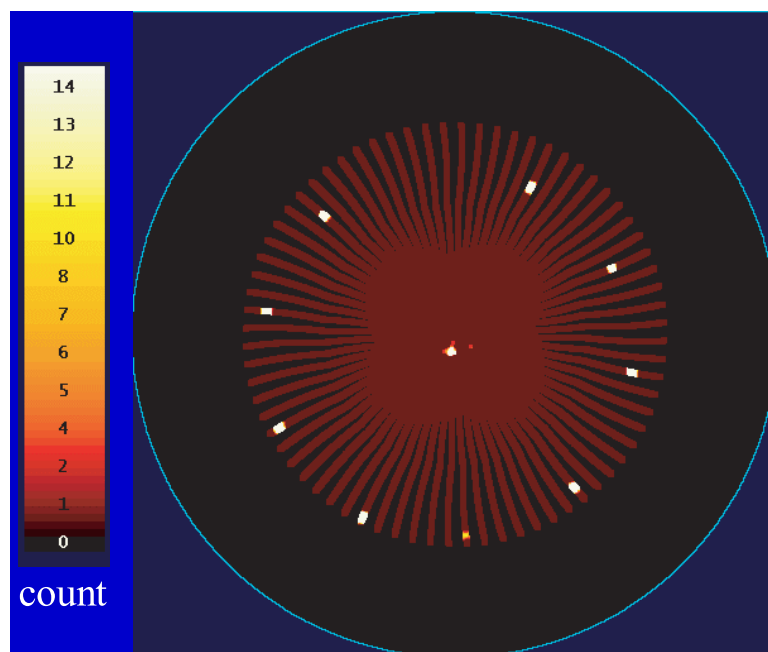


図 5.10 X線回折により測定した極点図

## 5.3 デンドライトの組織と転位発生

### 5.3.1 デンドライトの接触角と転位密度

浮遊キャスト成長法を利用することでデンドライト結晶のみからなる多結晶を作製できたため、本節では、この結晶を利用してデンドライトの組織と転位発生について調べた。

図 5.11 はデンドライトが様々な角度で接触し形成した粒界近傍のエッチピット画像である。接触角が大きくなるにつれ、エッチピットの密度が増加することが分かる。特に接触角が  $42^\circ$  の粒界では、亜粒界の発生が観察できる。このように、粒界をデンドライト同士の接触角により分類することで、転位発生に明瞭な傾向が見られる。

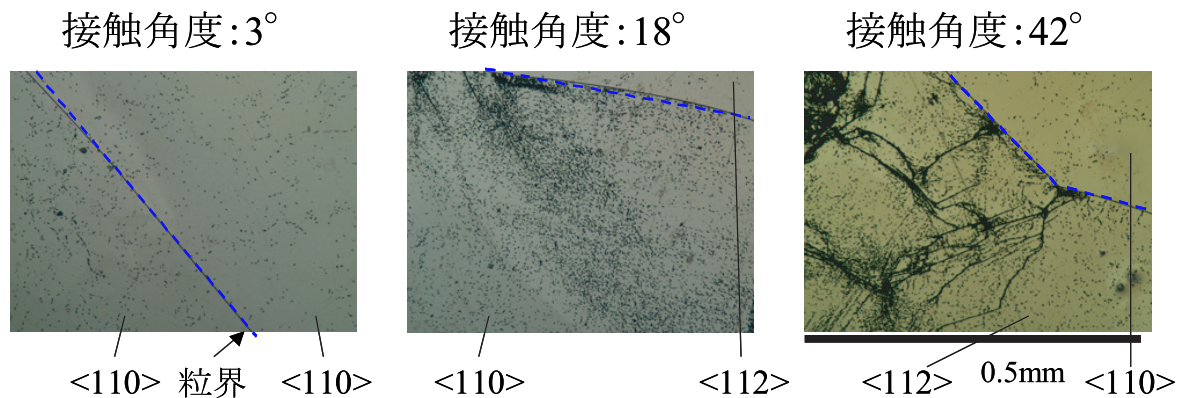


図 5.11 様々な接触角の粒界近傍のエッチピット画像

より詳細にデンドライトの接触角と転位発生について調べるため、図 5.12 に接触角とエッチピット密度との関係を示す。この図のエッチピット密度は、粒界近傍でランダムに約 10 箇所選択した領域のエッチピット密度の平均値を示す。また、エッチピットの重なりのためにピットの計数ができない場合は、その直径  $5\mu\text{m}$  より見積もった  $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$  の値を使用した。図より、デンドライトの種類によらず、接触角が小さいほど、転位密度が減少することが分かる。したがって、接触角が  $0^\circ$  つまりデンドライト同士が平行に成長する結晶組織に制御すれば転位発生を抑制できることを実証した結果である。

また、デンドライトの種類と転位密度の関係を図 5.11 より求める。図の  $\langle 110 \rangle$  vs  $\langle 110 \rangle$  の結果の平均値は  $2.5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 、分散  $9.4 \times 10^3$  であり、 $\langle 112 \rangle$  vs  $\langle 112 \rangle$  では、平均値  $3.2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 、分散  $3.1 \times 10^4$  であった。統計的にサンプル数が少なく、値の差も小さいことから、断定には至らないが、 $\langle 110 \rangle$  デンドライト同士が接触した組織では、転位密度が低く、分散も小さい傾向が見られる。

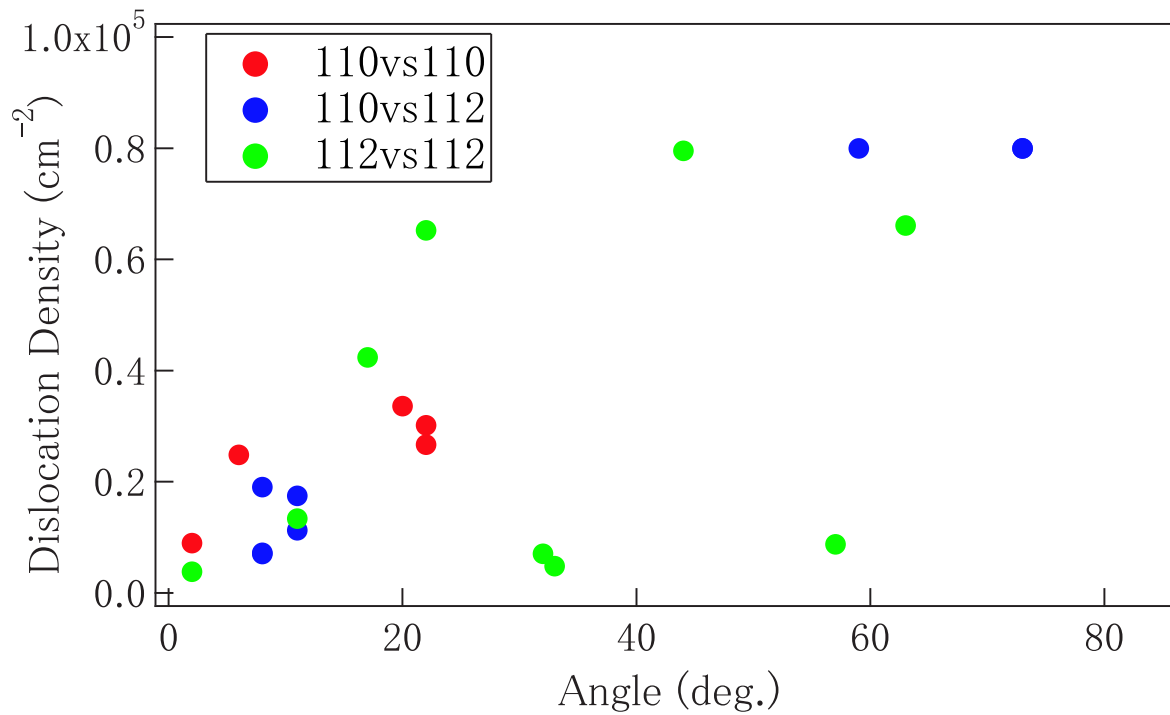


図 5.12 接触角と転位密度との関係

### 5.3.2 デンドライトの接触角とすべり面上のせん断応力との関係

図 5.12 の結果を考察するため、デンドライトの接触角をパラメータとした、有限要素法による応力解析を行った。計算では、2つのデンドライトが中心で接触し、粒界を形成する過程を想定し、図 5.13 に示すように  $\theta_1$  を  $\theta$ 、 $\theta_2$  を  $-\theta$  同時に回転させ、計算を行った。

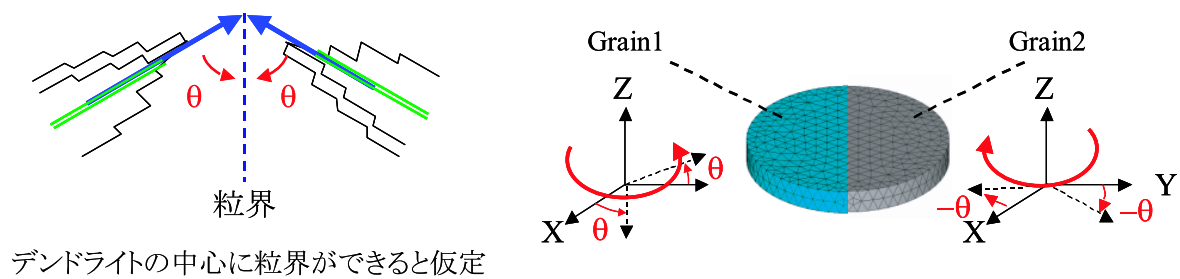


図 5.13 接触角とパラメータとした応力計算の方法

図 5.14 は、デンドライトの接触角をパラメータとしたすべり面上のせん断応力の値である。この図で横軸は、図 5.13 中の  $\theta$  を利用すると、 $2\theta$  を表す。これは実験での接触角と対応させるためである。図よりデンドライトの種類によらず、接触角が小さいほど、せん断応力は小さくなることが分かる。この結果は、実験結果の図 5.11 と非常によく対応を示す。したがって、デンドライトの接触角が小さい組織では、すべり面上に働くせん断応力が低減され、転位の発生を抑制できることを実証した結果である。

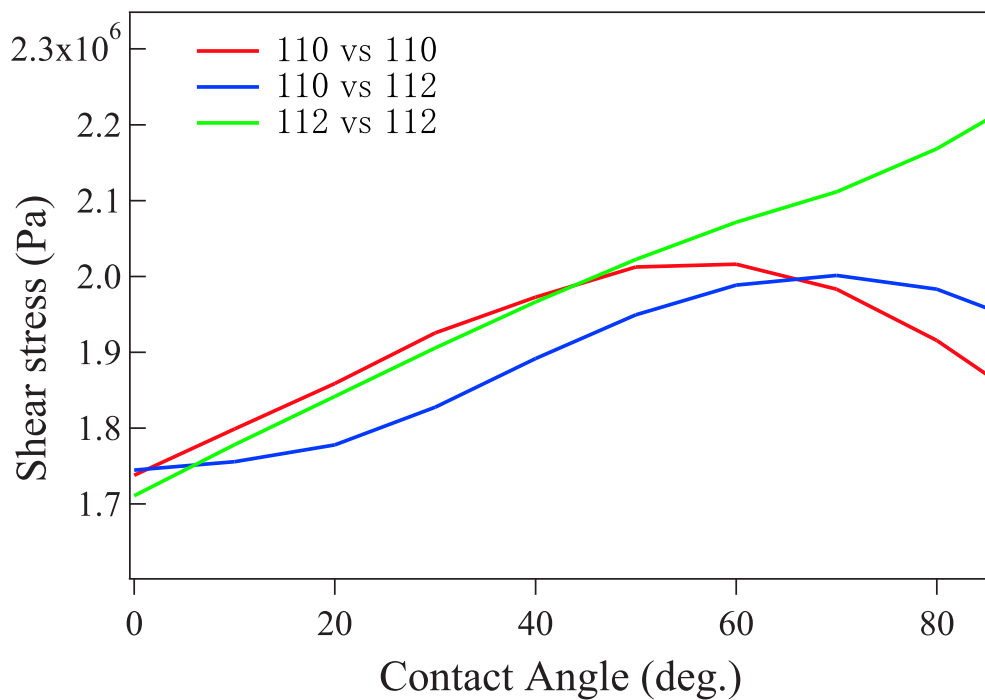


図 5.14 接触角とせん断応力との関係



## 5.4 デンドライトの組織と粒界エネルギー

太陽電池として良好な粒界は、粒界上にダングリングボンドや転位の少ない、エネルギーの小さなものである。これまで、Siの粒界エネルギーは香山らにより第一原理計算を用い求められてきた[16, 17, 18]。第一原理計算は電子レベルを考慮した高精度な理論計算が可能であり、様々な対応粒界での原子配置や粒界エネルギーを明らかにすることができるが、計算量が多く、周期性の小さな高 $\Sigma$ 値粒界やランダム粒界のエネルギーは求めることができない。また粒界は第1.4.1節で述べたように多くのパラメータが存在するため、所望の粒界性格のエネルギーを計算する必要がある。本研究では、デンドライトの方位関係を利用した粒界エネルギーを、以下に示すようにして計算した。

### 5.4.1 粒界エネルギー計算方法

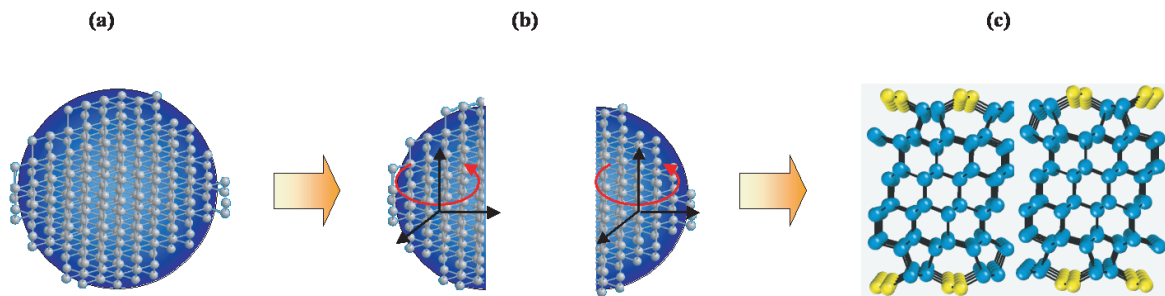


図 5.15 粒界エネルギー計算過程

計算では、図 5.15(a) のような原子数 1000 個の球状のモデルを設定した[19]。原子間ポテンシャルは経験的 3 体間ポテンシャルである Tersoff のポテンシャルを用いた。Tersoff ポテンシャルについては Appendix にて詳しく記す。この球を中心で分割し、できた半球を任意の結晶方位に対応するように回転させる（図 5.15(b)）。その後、左右の半球を再び合わせて粒界モデルを作製した。この時、より安定な粒界モデルを探すため、半球を 30nm 以内の範囲で動かし、最もエネルギーの低くなる値をモンテカルロ法により計算した。計算は東北大学金属材料研究所川添研究室の水関先生に依頼した。

本研究では、結晶の方位をパラメータとして計算を行った。結晶方位はデンドライト成長を想定し、図 5.16 のように  $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 112 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$  から成る方位とした。このモデルではキャスト成長の成長方向を Z 方向と想定し、Z 方向の方位が  $\langle 110 \rangle$  と  $\langle 112 \rangle$  の 2 種類を 2 つの結晶粒それぞれに与え、計 4 種類の計算を行った。計算では、右側の結晶粒を Z 軸に関して  $0.25^\circ$  刻みで  $90^\circ$  回転させ粒界エネルギーを求めた。さらに、比較のために、従来のキャスト法の組織のように結晶方位が全くランダムな場合についても計算を行った。

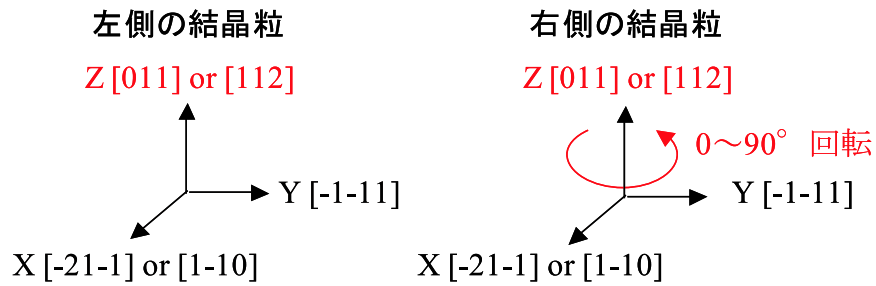


図 5.16 計算に用いた結晶の方位関係のジオメトリ

### 5.4.2 粒界エネルギー計算結果

図 5.17 は左右の結晶粒の方位が共に $\langle 110 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ と同じ場合と、全くランダムな方位の場合の粒界エネルギーの計算結果を示す。この図で横軸は、回転させた結晶粒の角度を、縦軸には粒界エネルギーを示す。ここで粒界エネルギーは、1000 個の原子のポテンシャルの総和であり、エネルギーが 0 の位置は原子間に相互作用が全く働かない状態を表す。まず始めに $\langle 110 \rangle$ の $\langle 112 \rangle$ の場合を比較する。この図では、角度が  $0^\circ$  の場合のエネルギーは単結晶と同じエネルギーである。成長方向が $\langle 110 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ でどちらも低い粒界エネルギーとなり、角度が増加するにしたがい、粒界エネルギーが増加する。しかし、角度が  $70^\circ$  付近では、 $\langle 110 \rangle$ の場合で粒界エネルギーが著しく低下する。この角度は粒界が  $\Sigma 3$  となる  $70.53^\circ$  である。 $\Sigma 3$  粒界が単結晶に近いエネルギーを有することが分かる。また、 $\langle 110 \rangle$ の結果の  $\Sigma 9$  粒界に対応する  $38.94^\circ$  付近で粒界エネルギーが若干小さくなる。それ以外の部分では $\langle 110 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ の間では大きな違いは見られない。しかし、 $\langle 110 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ 方向を軸に回転させた場合に低  $\Sigma$  値の粒界が見られる頻度は $\langle 110 \rangle$ 軸回転の方が多い。表 5.18 は $\langle 110 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ 軸回転で見られた  $\Sigma$  値が 19 以下の対応粒界を示す。 $\langle 110 \rangle$ 軸回転の場合の方が $\langle 112 \rangle$ と比べ 2 倍程低  $\Sigma$  値の粒界の数が多い。すなわち、 $\Sigma$  値が低い粒界が多いため、 $\langle 110 \rangle$ 配向にそろえた方が粒界エネルギーが低減されると分かる。

次に、 $\langle 110 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ の結果と全くランダムな方位で計算した結果を比べる。ランダムな方位での計算結果では、横軸の値に関係なくプロットした。ランダムな方位の計算結果の統計を解析するとエネルギーの平均値は  $-4128\text{eV}$ 、分散は  $10.48\text{eV}$  であり、それを図の灰色の領域で示す。ランダムな方位の計算では、分散の範囲内で粒界エネルギーは $\langle 110 \rangle$ や $\langle 112 \rangle$ の場合よりも大きい。これは、成長方向を $\langle 110 \rangle$ や $\langle 112 \rangle$ にそろえるだけでも粒界エネルギーが低減できることを示す。このように得られた結果は、これまでにない新たな知見である。

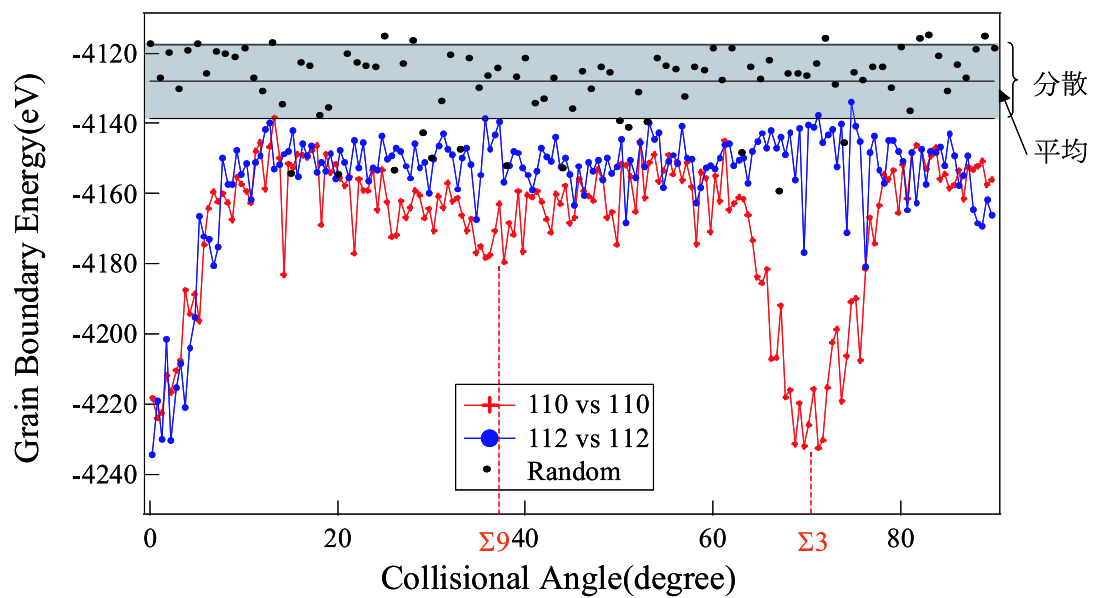


図 5.17 粒界エネルギーの計算結果

表 5.18  $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 112 \rangle$ 軸での回転で見られる  $\Sigma$  値が 19 以下の対応粒界

$\langle 110 \rangle$ Axis		$\langle 112 \rangle$ Axis	
Angle(deg.)	$\Sigma$	Angle(deg.)	$\Sigma$
26.53	19a	62.96	11
38.94	9	78.46	15
50.48	11	101.54	5
70.53	3	135.58	7
86.63	17b	180	3
93.37	17b		
109.47	3		
129.52	11		
141.06	9		
153.47	19a		

#### 5.4. デンドライトの組織と粒界エネルギー

図 5.19 は、左右の結晶粒の方位が異なる場合の結果を示す。成長方向が $\langle 110 \rangle$ の結晶粒を固定して $\langle 112 \rangle$ を回転させた結果を緑で、 $\langle 112 \rangle$ を固定し $\langle 110 \rangle$ を回転させた結果をオレンジで表す。角度  $0^\circ$  の位置の粒界エネルギーは、単結晶の構造でないため左右の結晶粒の方位が同じ図 5.17 の結果に比べ大きいが、その他の角度ではエネルギーは凡そ-4160 から-4140eV の範囲にあり、あまり違いが認められなかった。

以上の計算から、粒界エネルギーの低下は、成長方向の方位を $\langle 110 \rangle$ や $\langle 112 \rangle$ にそろえるだけでも可能であることが分かった。また、さらに粒界エネルギーを下げるには、同じ種類のデンドライトが平行に接触し、単結晶に近い構造となるか、 $\Sigma 3$  粒界のような低  $\Sigma$  値の粒界となる方位関係でデンドライトが接触することが必要である。

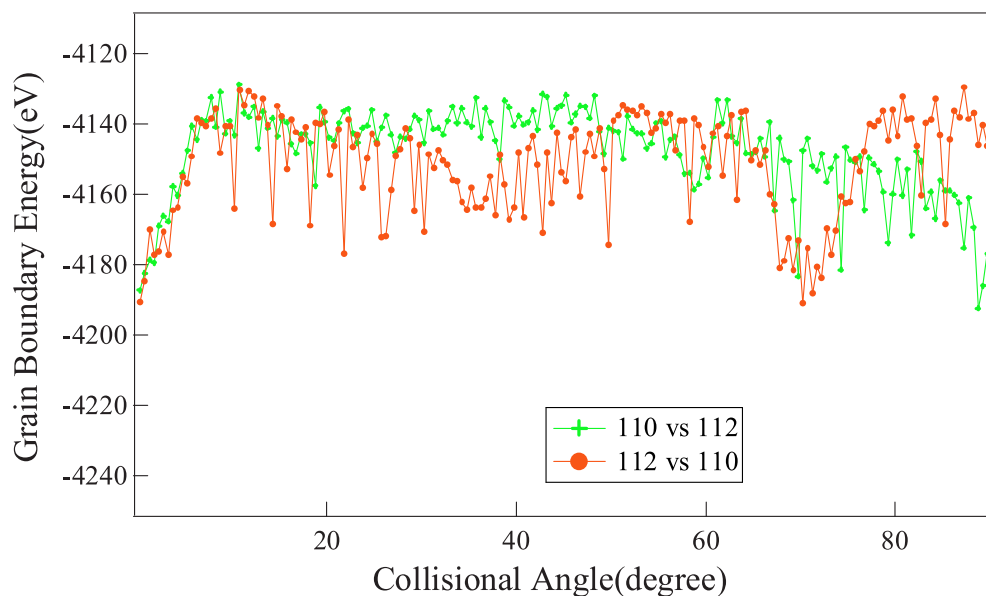


図 5.19 粒界エネルギーの計算結果

## 5.5 まとめ

以下に本章の実験結果を示す。

### 浮遊キャスト成長法による結晶組織の制御

- 気液界面から結晶成長を開始させることで、すべての結晶粒でデンドライト結晶となる。これは浮遊キャスト法独自の画期的な成果である
- 成長の様子を直接観察できるため、デンドライトの接触角を的確に測定できる
- 浮遊キャスト法の結晶では、従来法のもの比べ、結晶粒サイズが1桁近く大きく、ランダム粒界密度も大きく低下した。さらに、キャストの成長方向に対する結晶粒の方位を、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 112 \rangle$ に近い方位に揃えることができる

このように、デンドライトを利用した結晶組織の制御には、浮遊キャスト法は大変適した成長法である。そして、浮遊キャスト法により作製した試料を用い、以下のことを解明した。

### デンドライトの組織と転位発生

- デンドライトの接触角が小さい組織では、すべり面上に働くせん断応力が低減され、転位の発生を抑制できることを実証した
- $\langle 112 \rangle$ よりも $\langle 110 \rangle$ デンドライトの方が若干ではあるが、転位密度が低下する

### デンドライトの組織と粒界エネルギー

- キャストの成長方向に対し、結晶方位を $\langle 110 \rangle$ や $\langle 112 \rangle$ に配向させると、全くランダムな方位よりも粒界エネルギーが低下する
- $\langle 110 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ 配向のランダム粒界のエネルギーに顕著な違いは見られない。しかし、 $\langle 110 \rangle$ の方が低 $\Sigma$ 値の粒界となる頻度が高いため、 $\langle 112 \rangle$ より $\langle 110 \rangle$ 配向の方が望ましい
- デンドライトが平行に衝突するまたは、 $\Sigma 3$ の方位関係となる粒界が最も低いエネルギーとなる

上記の結果より、デンドライト成長を利用した組織制御が転位発生の抑制、粒界エネルギーの低減に非常に効果的であることを示した。

## 第五章 参考文献

- [1] K. Fujiwara, W. Pan, K. Sawada, M. Tokairin, N. Usami, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido and K. Nakajima, "Directional growth method to obtain high quality polycrystalline silicon from its melt", **292** 282-285 (2006).
- [2] K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, K. Sawada, M. Tokairin, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido and K. Nakajima, "Growth of structure-controlled polycrystalline silicon ingots for solar cells by casting", *Acta Materialia* **54** (12), 3191-3197 (2006).
- [3] 前田健作、修士論文、「その場観察法の開発とその手法を用いたシリコンの融液成長過程におけるデンドライトの成長機構の解明」(2006)
- [4] 福田大展、修士論文、「その場観察法による Si 融液中のデンドライト結晶の成長メカニズムに関する研究」(2007)
- [5] K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami and K. Nakajima, "Growth mechanism of Si-faceted dendrites", *Physical Review Letters* **101** (5) (2008).
- [6] K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami, G. Sazaki, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido and K. Nakajima, "In situ observation of Si faceted dendrite growth from low-degree-of-undercooling melts", *Acta Materialia* **56** (11), 2663-2668 (2008).
- [7] Z. Y. Jian, K. Kuribayashi, W. Q. Jie and F. G. Chang, "Solid-liquid interface energy of silicon", *Acta Materialia* **54** (12), 3227-3232 (2006).
- [8] Z. Y. Jian, K. Kuribayashi and W. Q. Jie, "Critical undercoolings for the transition from the lateral to continuous growth in undercooled silicon and germanium", *Acta Materialia* **52** (11), 3323-3333 (2004).
- [9] K. M. Beatty and K. A. Jackson, "Monte Carlo modeling of silicon crystal growth", *Journal of Crystal Growth*, **211** 13-17 (2000).
- [10] W. R. Runyan, *Encyclopedia of Chemical Technology*, p.826 (1982).
- [11] K. Nagashio, M. Adachi, K. Higuchi, A. Mizuno, M. Watanabe, K. Kuribayashi and Y. Katayama, "Real-time x-ray observation of solidification from undercooled Si melt", *Journal of Applied Physics* **100** (3) (2006).

## 第5章 デンドライト成長を利用した結晶組織の制御と結晶欠陥との関係

- [12] K. Nagashio, K. Nozaki, K. Kuribayashi and Y. Katayama, "Dynamic process of dendrite fragmentation in solidification from undercooled Si melt using time-resolved x-ray diffraction", *Applied Physics Letters* **91** (6) (2007).
- [13] P. J. Hesketh, C. Ju, S. Gowda, E. Zanoria and S. Danyluk, "SURFACE FREE-ENERGY MODEL OF SILICON ANISOTROPIC ETCHING", *Journal of the Electrochemical Society* **140** (4), 1080-1085 (1993).
- [14] H. J. Moller, "Carbon-induced twinning in multicrystalline silicon", *Solid State Phenomena* **95-96** 181 (2004).
- [15] K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami, G. Sazaki, Y. Nose and K. Nakajima, 'Formation mechanism of parallel twins related to Si-faceted dendrite growth', *Scripta Materialia* **57** (2), 81-84 (2007).
- [16] M. Kohyama, "Theoretical study of grain boundaries in silicon: Features of atomic and electronic structures", *Materials Science Forum*, **207**, 265-268 (1996).
- [17] M. Kohyama and K. Tanaka, "Ab initio study of grain boundaries in SiC and Si", *Materials Science Forum*, **294**, 231-234 (1999).
- [18] M. Kohyama, "Computational studies of grain boundaries in covalent materials", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **10** (3), R31-R59 (2002).
- [19] B. J. Lee and S. H. Choi, "Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **12** (4), 621-632 (2004).



## 第6章 太陽電池の作製過程での結晶欠陥と不純物との関係

### 6.1 はじめに

第5～4章で、結晶成長過程における結晶組織の制御、結晶欠陥の発生抑制について述べた。これは、結晶欠陥密度の低減による太陽電池の効率向上に直接的な効果を及ぼす現象に着目した研究である。本章では、結晶成長後の太陽電池作製プロセスでの熱処理過程で起こるゲッタリングと結晶欠陥との関係について調べ、結晶欠陥密度の低減がもたらす付加的な利点について述べる。

太陽電池の作製プロセスは、基本的に、pn接合形成、反射防止膜形成、表面、裏面電極形成の順で行われる。これらの過程の中で、pn接合形成や電極形成は約900℃での熱処理が行われるため、結晶中の不純物の熱拡散、転位の熱応力による移動等が起こり、as-grownの試料とは異なる欠陥分布やそれに関連した物性の変化が発現する。この際に、結晶内に粒界等の結晶欠陥が含まれていると、不純物はエネルギーの高い欠陥にトラップされるため、結晶欠陥の有無により不純物の分布が異なる。本章では、これらのプロセスの中でも最も熱処理の影響が大きいpn接合形成時に進行するゲッタリングという現象に着目し、結晶欠陥の種類や密度との関係を調べた。

#### 6.1.1 ゲッタリング過程

ゲッタリングは、成長後の結晶から不純物を低減させる技術であり、結晶内部に不純物を集める内部ゲッタリングと、結晶表面に不純物を集める外部ゲッタリングとがある。太陽電池作製で利用するゲッタリングは後者であるため、ここではその外部ゲッタリングについて述べる。外部ゲッタリングでは、結晶の表面に不純物の固溶度の高いゲッタ層を形成し、熱拡散により結晶内部の不純物をそのゲッタ層に集める。その後ゲッタ層を取り除くことで結晶全体の不純物量を低減させる。以下にその過程を詳しく述べる。

図6.2は結晶欠陥の有無によるゲッタリング過程の違いを、模式図的に説明する。太陽電池の材料である多結晶Siは基本的にp型Siであるが、このp型Siの表面にリンとガラスを含む溶液を均一に塗布し、溶媒を乾燥させることでリンガラス層が形成される。その後、約900℃の温度でアニールを行うことで、リンガラス層に含まれる高濃度のリンは結晶中に拡散し、また同様に結晶中の不純物も拡散する。リンは結晶内に拡散することでp型結晶がn型に転換し、表面にn層が形成される。リンガラス層やリンガラス層と接



## 第6章 太陽電池の作製過程での結晶欠陥と不純物との関係

している結晶表面の  $n^{2+}$  層は歪みが大きく、不純物に対する固溶度が高くなり、これがゲッタリングでのゲッタ層としての役割を果たす。拡散によって移動した結晶中の不純物がゲッタ層に到達すると、そこでトラップされ、結果として結晶中の不純物の濃度が低下する。最終的に、このゲッタ層を酸等を用いて取り除くと、結晶全体の不純物濃度を低下できる。

ゲッタリングで取り除かれる不純物の大半は、金属不純物である。図 6.1 は、温度に対する、様々な不純物での Si 中の拡散係数を示す。不純物の種類によって拡散係数は大きく異なるが、Fe や Cu 等の金属不純物と C や O 等の軽元素の不純物との間で 10 桁以上も値に違いが存在する。そのため、ゲッタリングで対象としている不純物は金属不純物であり、軽元素の不純物に対する影響は極めて小さい。しかし、金属不純物は第 1.4.3 節で述べたように、電気的に非常に活性な不純物であるため、ゲッタリングの効果は太陽電池の効率改善に非常に重要である。

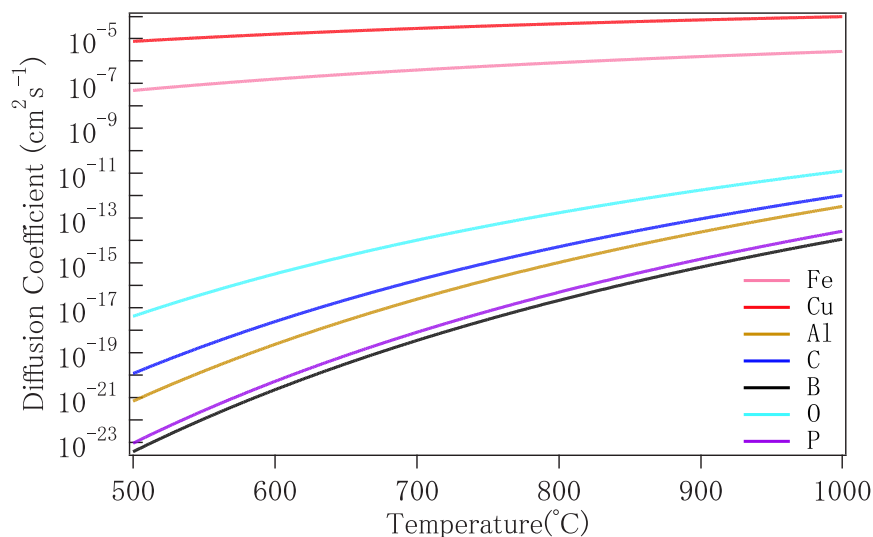


図 6.1 様々な不純物の拡散係数

ここで、結晶中に粒界等の結晶欠陥が存在する場合を考える。粒界や転位は、多数のダングリングボンドや歪みエネルギーを蓄積するので、これらのエネルギーを下げるために不純物や点欠陥がトラップされる。そのため、図 6.2(b) の熱処理において、不純物はゲッタ層に到達する前に欠陥にトラップされ、欠陥内にとどまる。その結果、ゲッタリングによる不純物濃度の低減効果が弱くなる。不純物をトラップする能力は結晶欠陥の種類により異なるため、ゲッタリングによる不純物低減の効果は欠陥の種類によって依存する。そこで、本章では、結晶欠陥の種類とゲッタリング前後での電気的特性の変化を調べた。

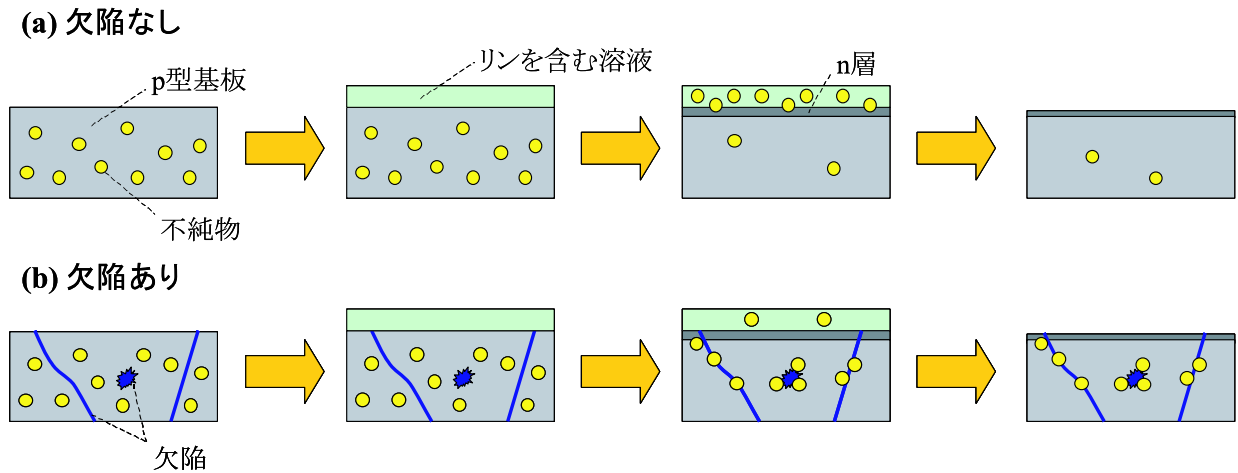


図 6.2 欠陥の有無によるゲッターリングの違い

## 6.2 ゲッターリングの実験方法

用意した基板は、浮遊キャスト法により成長させた、p 型結晶を成長方向に沿って切り出した厚さ 1.2mm のものである。熱処理前に基板表面にリンを含む溶液の OCD をスピコートにより均一に塗布し、120 °C の乾燥炉に 10min 入れ、溶媒を完全に乾燥、除去した。その後、Ar 雰囲気中で 870 °C で 60min アニールし、その後、温度を 700 °C に下げ、その温度で 240min アニールをした [1, 2]。この温度プロファイルは、太陽電池作製を想定したものである。870 °C の高温アニールで n 層の抵抗率を制御し、次の低温アニールでエミッタ層の抵抗率を保持したまま、不純物の熱拡散を促進する。ゲッタ層を取り除くために、フッ酸：硝酸 = 1:15 の溶液で、20 ~ 30 秒エッチングを行った。結晶欠陥の電気的特性は、拡散長測定と PL イメージ測定によりゲッターリング前後の差異を明らかにした。

## 6.3 結晶組織とゲッターリング効果

### 6.3.1 結晶組織とゲッターリング前後の電気的特性の分布

図 6.3、6.4 は 2 種類の多結晶の試料の例を示す。図の (a) ~ (c) は結晶の組織を示しており、それぞれ、(a) 方位解析の画像、(b) 粒界分布、(c) 転位密度の分布である。図 (b) では、 $\Sigma 3$  を赤、 $\Sigma 9$  を青、 $\Sigma 27$  を水色、ランダム粒界を黒で表す。図 6.3 の試料では、中心に高密度の転位が、試料右側に  $\Sigma 3$  粒界が存在する。また、図 6.4 の試料は、中心の粒に高密度の転位があり、複数のランダム粒界が存在している。

これらの結晶のゲッターリング前後の電気的特性を調べたのが図 6.3、6.4 の (d) ~ (h) であり、それぞれ、(d) ゲッターリング前後の拡散長の差、(e) ゲッターリング前の拡散長分布、(f) ゲッターリング後の拡散長分布、(g) ゲッターリング前の Photoluminescence (PL) 画像、(h) ゲッターリング後の PL 画像を示す。図 (d) はゲッターリング後の拡散長 (図 (f)) と前の拡散長 (図 (e)) の差を表し、ゲッターリングにより拡散長が増加した場合を赤、減少した場合を青のコントラストで表している。また、浮遊キャスト法で成長させた試料であるため、成長方向は図に示すように、紙面上での上から下の方向である。

拡散長は結晶の底部において特に低い値である。この理由は、Si が凝固する際に起こる体積膨張の影響を受け、結晶の底の領域で非常に大きな歪みが残留するためである。そのため、ルツボ底部ではない領域で結晶を評価した。

PL 画像中で黒のコントラストの領域はキャリアの再結合サイトを表す。ゲッターリング前後で PL 強度が極端に異なるため、図の (g) と (h) は強度の絶対値は同じではない。これは、ゲッターリングにより、不純物が減少し、小数キャリア拡散長が増加したことに起因する。実際、ゲッターリング前の画像 (g) では、180sec 露光の測定であるが、ゲッターリング後の (h) では 30sec 露光の測定である。したがって、強度の絶対値による比較が困難であり、解析では PL 強度の空間的なコントラストの比較により評価を行った。PL コントラストは、欠陥近傍の明るい領域の強度から欠陥上の暗い領域の強度を引いた値を、さらに明るい領域の強度で割った値である。

どちらの結晶においても、ゲッターリング前では拡散長はある程度均一であるが、転位が高密度に存在する領域では拡散長の低下が見られる。ゲッターリング後では、拡散長がよい領域と悪い領域との差が拡大し、高密度の転位の領域に加えてランダム粒界付近でもその拡散長が低下する (図 6.4(f))。このことは PL 画像においても同様の傾向が見られ、ゲッターリング後の PL 画像では転位や粒界といった欠陥でのコントラストが鮮明になる。さらに転位が高密度の領域では、コントラスト比だけでなく、その範囲も増加する。

以上のように、ゲッターリング前でも後でも高密度の転位の領域 > ランダム粒界 > 低  $\Sigma$  値粒界という順で拡散長や PL 強度の低下が起こる。すなわち、ゲッターリングを行うことで、欠陥の種類や有無の違いに対する拡散長や PL 強度の差が顕著になることが分かる。このように、電気的特性の傾向は明らかになったが、より定量的に調べるため、以下では図 6.3、6.4 の結果について詳しい解析を行った。

### 6.3. 結晶組織とゲッターリング効果

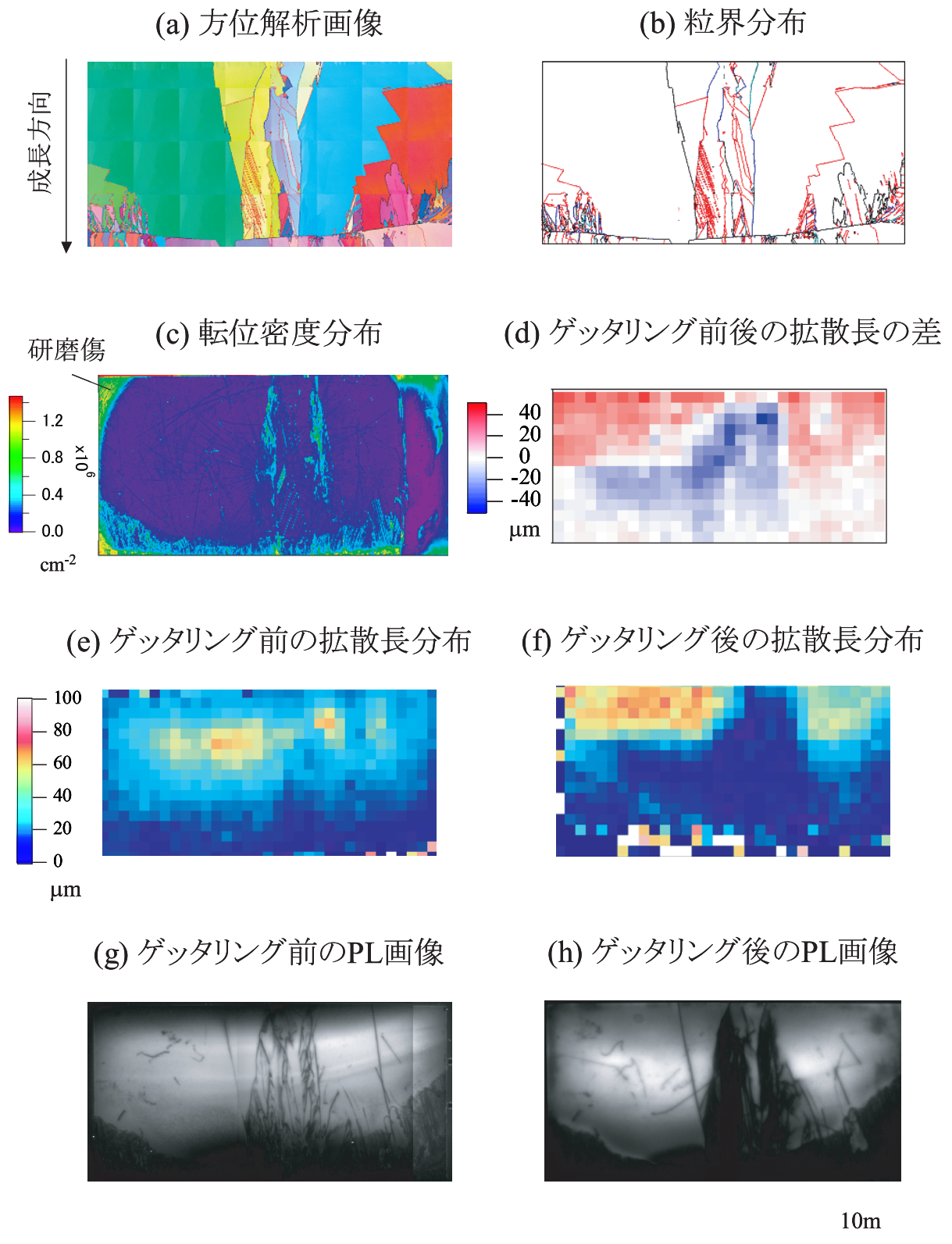


図 6.3 多結晶組織とゲッターリング前後での電気的特性

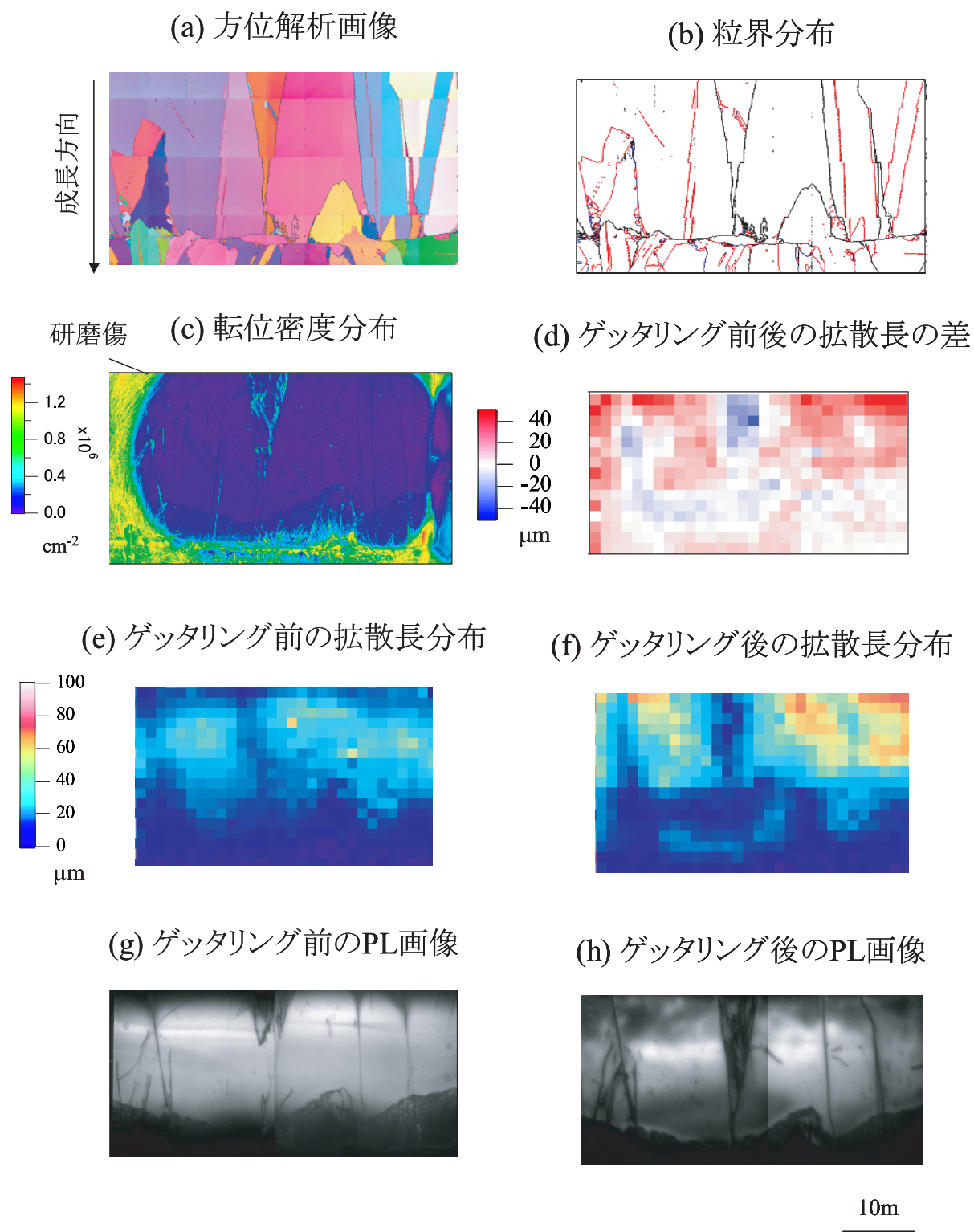


図 6.4 多結晶組織とゲッターリング前後での電気的特性



### 6.3.2 結晶欠陥の種類とゲッターリング前後の電気的特性

図 6.5(a) は、結晶欠陥の種類別にゲッターリング後の拡散長から前の拡散長を引いた値を示す。すなわち、この図でプラスの場合はゲッターリングにより拡散長が増加し、マイナスの場合は低下する。低 $\Sigma$ 値粒界では拡散長が大幅に増加し、その増加量は結晶欠陥の見られない部分と同程度である。一方ランダム粒界ではその増加量が小さく、更に高密度の転位の領域ではゲッターリングにより拡散長が低下する。

図 6.5(b) はゲッターリング前後の PL 強度のコントラストを欠陥の種類別に示す。低 $\Sigma$ 値では、ゲッターリングにより、どの粒界でもコントラストが低下することに対し、転位の部分では、コントラストが増加する。また、ランダム粒界は増加するものや減少するものと多様な性質を示す。以上の結果から、低 $\Sigma$ 値粒界は不純物をトラップする能力をほとんど有せず、ゲッターリングに影響をしないことが分かる。一方、ランダム粒界はゲッターリングにより拡散長が増加するが、その増加量が小さいため、ゲッターリングを阻害すると判断される。そして、その阻害能力は、ランダム粒界毎に多様な度合いを示す。転位が高密度になると、不純物のトラップサイトとして強く働き、ゲッターリングを行うことで逆に特性を悪化させる。

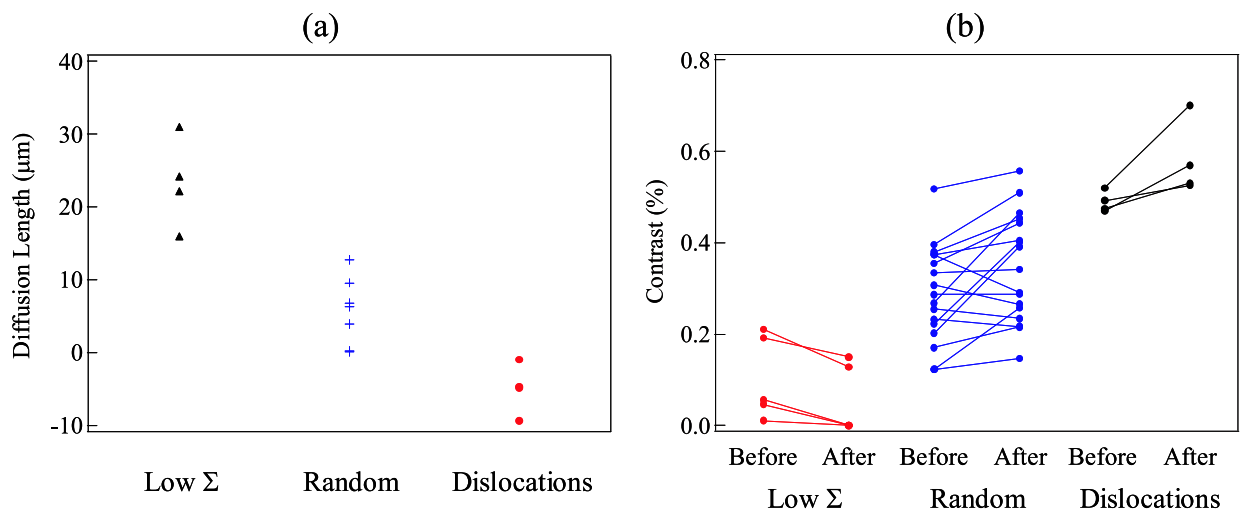


図 6.5 欠陥別のゲッターリング前後の (a) 拡散長差、(b) PL 強度コントラスト

### 6.3.3 デンドライトの接触角とゲッターリング前後のPLコントラスト

ランダム粒界のコントラストは、ゲッターリング前でも低 $\Sigma$ 値粒界と同等のものや、高密度の転位以上となるものなど、様々である。さらに、ゲッターリング前後の比較でも、増加するものや、減少するものなどその違いが大きい。そこで、ランダム粒界の特性の違いを調べるために、前章までと同様に、粒界をデンドライトの接触角で分類した。その結果を図6.6に示す。

図6.6(a)はゲッターリング前のPLコントラストを示す。図からはコントラストと接触角との関連性は把握できない。そこで、ゲッターリング前のコントラストと後のコントラストとの差を図6.6(b)に示す。すなわち、この図では、値がプラスであれば、ゲッターリングによりコントラスト比が低下し、電気的に不活性となることを意味し、値がマイナスであれば、コントラストが増加し、電気的に活性となることを意味する。デンドライトの接触角が小さい場合、コントラストの差はプラスであるか、マイナスであってもその絶対値は小さい。そして、角度が30°以上でコントラストの差が大きく低下する。ただし、70°付近の<110>同士の粒界ではコントラストの差は0に近い。このような結果となった原因として粒界エネルギーが挙げられる。第5章の結果から、デンドライトの角度が10°以内の範囲で粒界エネルギーは、角度が小さいほど小さくなる。また、<110>同士の粒界では、 $\Sigma 3$ 粒界となる70°付近でエネルギーが極小となる。すなわち、粒界エネルギーが小さいほど、ゲッターリング前後のPLコントラストの低下が小さいことが考えられる。ゲッターリング前では、不純物の分布は様々な原因によって熱力学的に安定な状態ではない。例えば、成長界面の凹凸によって、凹部分に不純物が局在することや、離珪剤やルツボに含まれる不純物は結晶内で不均一に分布するなどが考えられる。そして、ゲッターリングにより、不純物は拡散し、よりエネルギーの小さな状態に近づく。そのため、エネルギーの大きな粒界は不純物を多く集積させることでPLコントラストの増加を起こし、エネルギーの小さな粒界では、不純物をあまり取り込むことがないため、PLのコントラストが小さいと考えられる。

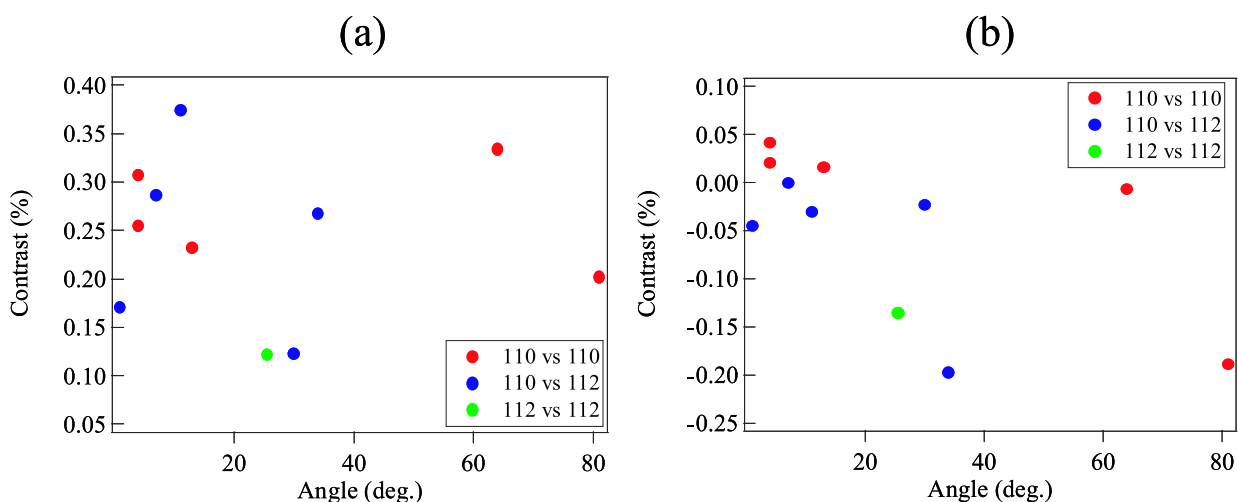


図 6.6 デンドライトの接触角と PL 強度コントラスト (a) ゲッターリング前、(b) ゲッターリング前後の差

## 6.4 基板全体での結晶欠陥の密度とゲッターリング効果

最後に基板全体で結晶欠陥密度の異なる試料を用い、欠陥密度の低減がゲッターリングの効果や、太陽電池を作製した際の変換効率にどの程度影響するのかを調べた。比較する試料は、従来のキャスト法で成長させた欠陥密度の高いものと、浮遊キャスト法で成長させた、欠陥密度の低いものを利用した。両者の試料は、成長法のみを変え、結晶のサイズ、成長速度等の成長条件は同じものである。

### 6.4.1 試料の結晶欠陥密度

図 6.7 と図 6.8 は浮遊キャスト法と従来法の結晶の成長方向に垂直な断面の方位解析画像と粒界分布を示す。方位解析図の色ムラは測定時のエラーである。浮遊キャスト法の試料では、2種類の方位で構成され、ほぼすべての粒界が $\Sigma 3$ 粒界である。表 6.9 は、両試料の粒界長さと転位密度を示す。浮遊キャスト法の試料では、ゲッターリングを妨げるランダム粒界の長さや転位密度が低いことが分かる。

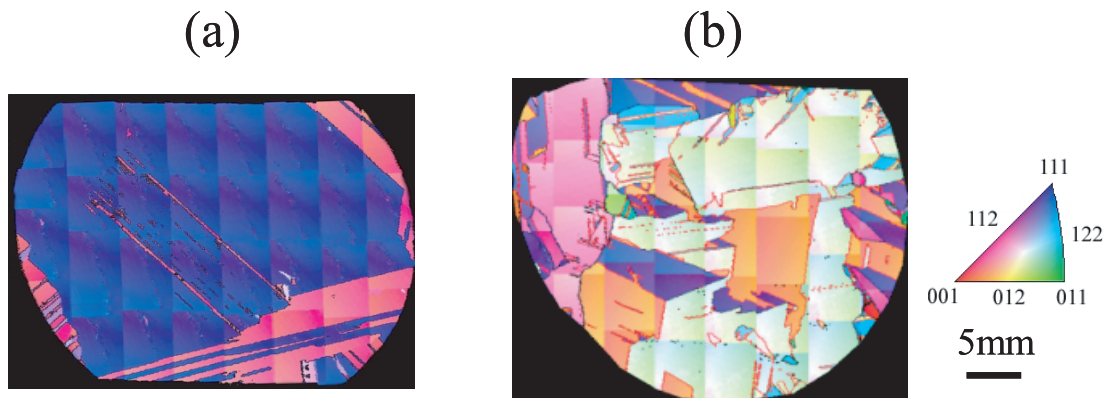


図 6.7 方位解析画像 (a) 浮遊キャスト法、(b) 従来法

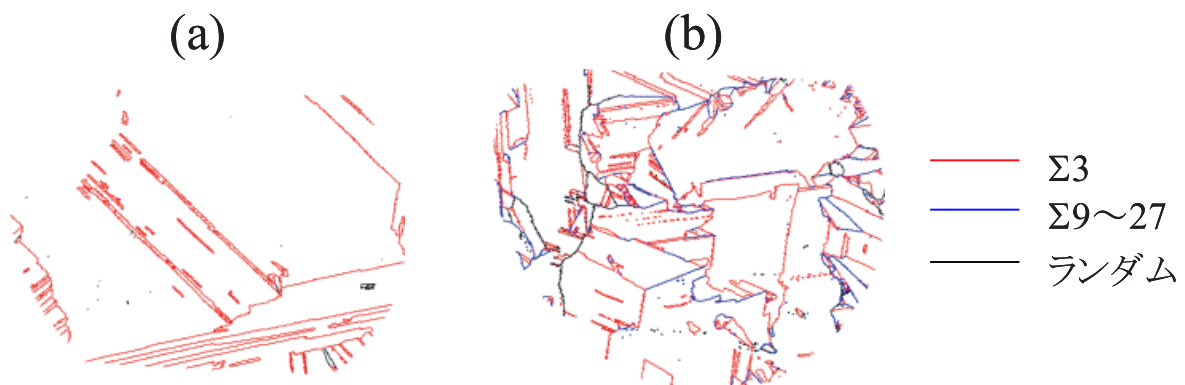


図 6.8 粒界分布 (a) 浮遊キャスト法、(b) 従来法



表 6.9 粒界長さ、転位密度

	Σ3 粒界長さ (cm)	ランダム粒界長さ (cm)	転位密度 ( $\text{cm}^{-2}$ )
浮遊キャスト法	31.6	4.5	$1.22 \times 10^4$
従来法	53.3	26.9	$3.87 \times 10^4$

#### 6.4.2 ゲッターリング効果の比較

図 6.10 は従来法と浮遊キャスト法の試料のゲッターリング前後の拡散長の変化を示す。今回の実験では、基板全体でのゲッターリング効果を調べるために、図では基板全体での拡散長分布の平均を示し、エラーバーはその分散を表す。従来法では、ゲッターリングにより拡散長の増加はあまり見られないが、浮遊キャスト法では、拡散長の増加量が多い。このように、ゲッターリング前の結晶でも浮遊キャスト法の試料では拡散長が長く、さらにゲッターリングを行うことで従来法との拡散長の差がより顕著になる。したがって、太陽電池作製の過程を考慮すると、結晶欠陥を低減することは、as-grown の試料での特性向上に加え、ゲッターリングの効果も向上し、より高効率な太陽電池を作製できることが示唆される。そこでこれらの試料を用い太陽電池を作製した。

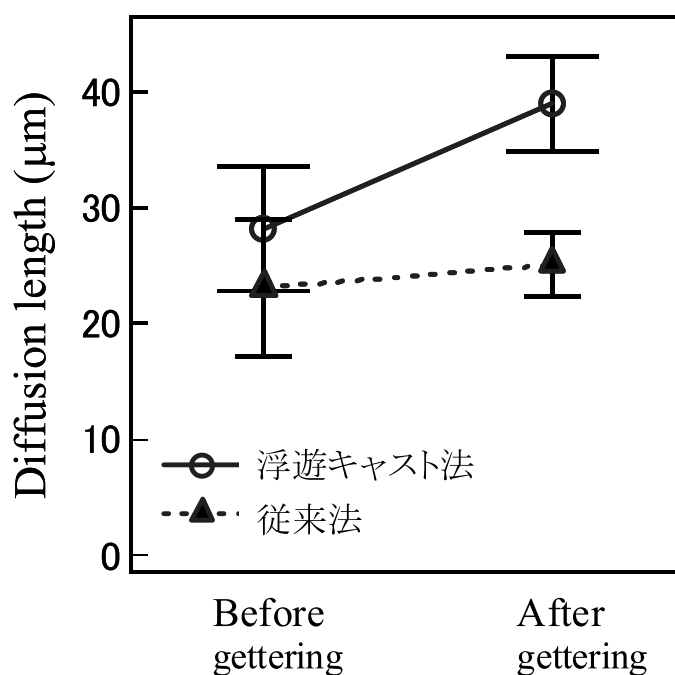


図 6.10 ゲッターリング前後拡散長の比較

### 6.4.3 太陽電池特性

図 6.11 は両試料のインゴットの位置に対する太陽電池の変換効率である。結晶の成長方向はお互い逆で、浮遊キャスト法では上部からルツボの底に向かい、従来法では底から上方に向かい成長している。図より、変換効率はルツボの底以外では、浮遊キャスト法の試料の方が高いことが分かる。これは、結晶の高品質化とゲッターリングがより効果的に働いた結果である。また、図 6.12 は、作製した太陽電池の EL イメージを示す。浮遊キャスト法の試料では、キャリアの再結合サイトを示す黒のコントラストが見られないが、従来法の試料では、粒界等で黒のコントラストが見られる。したがって、変換効率の違いはこれら結晶欠陥の違いによるものである。

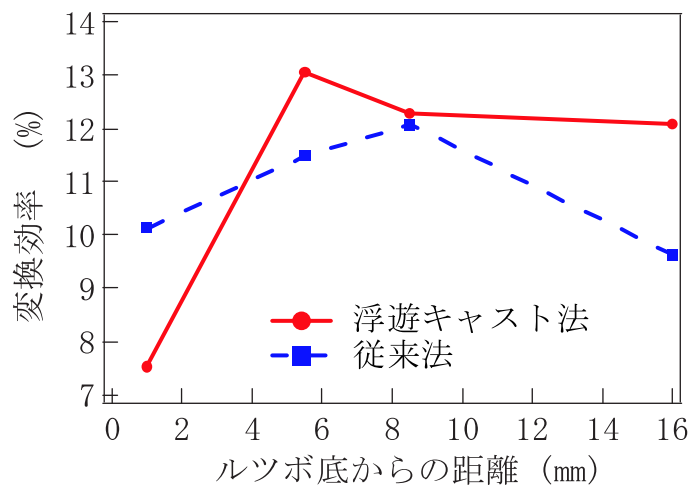


図 6.11 変換効率

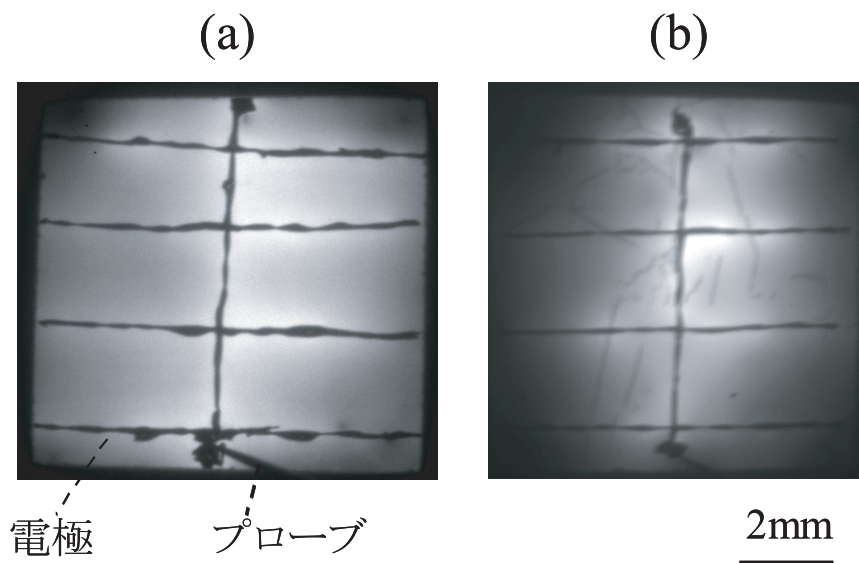


図 6.12 EL イメージ (a) 浮遊キャスト法、(b) 従来法

## 6.5 まとめ

以下に本章の結果を示す。

本章では、結晶欠陥の種類、密度と太陽電池の作製過程で起こるゲッタリングの効果について調べた。

- 各結晶欠陥の電気的な活性度の順番はゲッタリングの前後で変わらず、高密度の転位の領域 > ランダム粒界 > 低 $\Sigma$ 値粒界の順である
- ゲッタリングにより、低 $\Sigma$ 値粒界は電気的に不活性となり、高密度の転位の領域では、より活性となる
- ゲッタリング前のランダム粒界では、電気的な活性度が多様であるが、ゲッタリング後のランダム粒界の活性度は、デンドライトの接触角が小さな粒界はより不活性に、接触角が大きな粒界はより活性となる。これは粒界エネルギーの大きな粒界ほど不純物を多くトラップした結果と考える
- 基板全体で欠陥密度を低下させると、ゲッタリングの効果もより顕著になり、太陽電池を作製した際の変換効率も向上する

本章により、太陽電池の作製過程を考慮すると、前章までで述べた結晶組織の制御や欠陥密度の低減が、ゲッタリングでの不純物濃度の低減に対しても効果的であることを示した。そして、結晶組織を制御し、欠陥密度を低減した試料では、太陽電池の効率が向上することを実証した。

## 第六章 参考文献

- [1] I. Perichaud, "Gettering of impurities in solar silicon", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **72** (1-4), 315-326 (2002).
- [2] P. Manshanden and L. J. Geerligs, "Improved phosphorous gettering of multicrystalline silicon", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90** (7-8), 998-1012 (2006).
- [3] J. Chen and T. Sekiguchi, "Carrier recombination activity and structural properties of small-angle grain boundaries in multicrystalline silicon", *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **46** (10A), 6489-6497 (2007).



## 第7章 結論

本研究は、Si バルク多結晶の高品質化という課題に対し、成長過程における結晶組織の制御および結晶欠陥密度の低減を目的とし、以下のことの解明を行った。

- 結晶に特有な転位発生のメカニズム
- 転位発生を抑制する理想的な結晶組織
- デンドライト成長を利用した結晶組織の制御と結晶欠陥との関係
- 太陽電池の作製過程での結晶欠陥と不純物との関係

各項目について、本研究によって明らかにされたことを以下にまとめる。

### 結晶に特有な転位発生のメカニズム

人工的に結晶組織を制御したモデル結晶の成長実験により、多結晶に特有な3つの転位発生の特徴を明らかにした。

- 粒界から発生する
- 成長と共に増殖する
- 粒界を挟む片側の結晶粒でのみ発生する。

これらの結果を元に、転位発生メカニズムを考察するため、有限要素法による応力解析を行なった。その結果、以下の転位発生のメカニズムを解明した。

1. 結晶成長中に外部応力が働く。
2. 結晶組織の違いにより、内部応力であるすべり面上に働くせん断応力に違いが生まれる。
3. せん断応力の大きな結晶粒で、転位発生の臨界せん断応力を越えて転位が発生する。
4. 最初に発生した転位を元に、粒内に増殖する。

すなわち、多結晶での転位発生は、結晶組織の違いによるすべり面上に働くせん断応力の違いが強く影響することを明らかとした。そして、この結果より、結晶組織の制御による転位発生の抑制という独自のアプローチを考案した。

## 第7章 結論

### 転位発生を抑制する理想的な結晶組織

転位発生を抑制する理想的な結晶組織を解明するため、結晶組織とすべり面上に働くのせん断応力との関係を調べた。その結果、外部応力に対しすべてのすべり面の対称性が良い方位で、粒界での弾性定数やすべり面の方向の不連続性が小さい粒界を持つ組織で、せん断応力が小さいことが分かった。さらに、実際の一方向キャスト成長を想定し、デンドライトの方位関係を用いた計算を行った。その結果、キャストの成長方向に対し $\langle 110 \rangle$ のデンドライト同士が平行に接触するような結晶組織がせん断応力の低減のためには有効であることが分かった。また、デンドライトの接触角がせん断応力を制御する重要なパラメータであることを示した。以上のように、デンドライト成長を利用した、組織制御による転位発生の抑制の具体的な指導原理を構築した。

### デンドライト成長を利用した結晶組織の制御と結晶欠陥との関係

デンドライト成長を利用した組織制御を確実に行うため、本研究では新たな結晶成長法である、浮遊キャスト法を考案した。この方法の利点は、すべての結晶がデンドライト結晶となること、および成長の様子を直接観察することができるため、デンドライトの接触角を的確に測定できることにある。そこで、前章で得られた指導原理を基に、デンドライト成長を利用し組織制御した結晶を、浮遊キャスト法により成長させた。その結果、デンドライトの接触角が小さい組織ほど、せん断応力が小さくなり、転位発生も抑制できることを実証した。また、このような組織は、粒界エネルギーの低下にも寄与することをモンテカルロ法を用いた計算により示した。

### 太陽電池の作製過程での結晶欠陥と不純物との関係

太陽電池の作製過程の一つであるゲッターリングでは、結晶組織や欠陥密度が不純物濃度の低下に対して大きな影響を与える。そのため、結晶欠陥の種類とゲッターリングによる不純物濃度の低下の効果を調べた。その結果、ゲッターリングの効果は高密度の転位の領域<ランダム粒界<低 $\Sigma$ 値粒界の順となることが分かった。さらに、ランダム粒界をデンドライトの接触角により分類することで、粒界エネルギーが低いほど、ゲッターリング効果も大きくなることを示した。以上より、結晶組織の制御や転位密度の低減は、太陽電池材料にとって、不純物濃度の低減にも影響する、非常に重要な課題であることを示した。

以上のように、本研究は、多結晶の高品質化という課題に対し、転位の発生メカニズムの解明を基に、組織制御による転位発生の抑制という独自のアプローチを考案し、その具体的な指導原理を構築した。そして、応用を目指し、デンドライト成長を利用した結晶組織の制御を、新たに開発した浮遊キャスト成長法により実現した。その結果、キャストの成長方向に対し $\langle 110 \rangle$ のデンドライトがお互い平行に接触する結晶組織に制御することで、転位発生を抑制できることを実証した。また、このような組織は、粒界エネルギーが低く、ゲッターリングによる不純物の低減の効果が大きいことを示した。本研究の成果は、メカニズム解明という結晶成長物理学の基礎から、太陽電池デバイスという応用まで、多岐に渡るものであり、社会的な貢献度も非常に大きなものである。

## 7.1 高品質な Si バルク多結晶作製のための指針

最後に、本研究で得られた結果を基に、一方向キャスト成長法で実現できると予想する、高品質 Si バルク多結晶の組織を図 7.1 に示す。結晶方位はキャストの成長方向に対して  $\langle 110 \rangle$  に配向させ、デンドライトが平行に接触するような粒界を持つ結晶組織である。このような組織を実現すれば、転位密度、粒界のエネルギー、不純物濃度を低減した非常に高品質な Si バルク多結晶を作製できる。実際に結晶を成長させるには、図 7.2 に示すように、過冷却度を制御し、 $\langle 110 \rangle$  のデンドライトを優先的に発現させること、および、炉内の水平方向の面内の温度勾配を制御することが肝要である。この知見を利用し、一方向キャスト成長法で高品質の Si バルク多結晶を大量に生産することで、太陽電池の飛躍的な普及に貢献することを期待する。

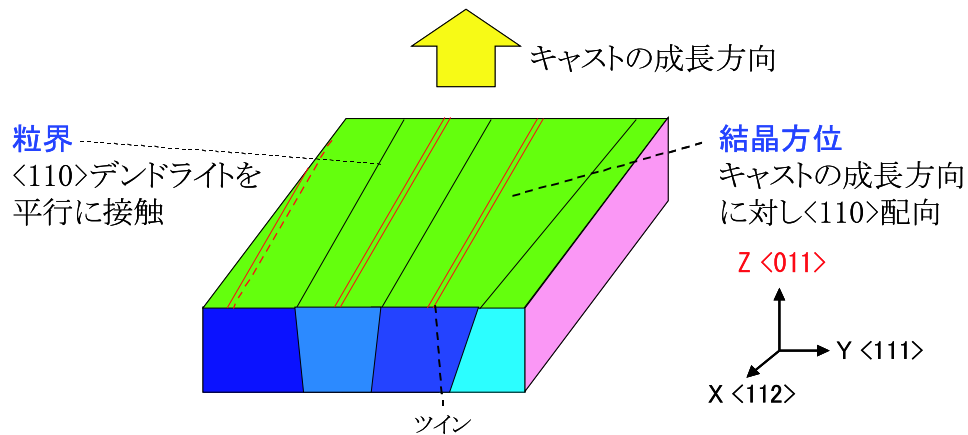


図 7.1 本研究で提案する理想的な結晶組織

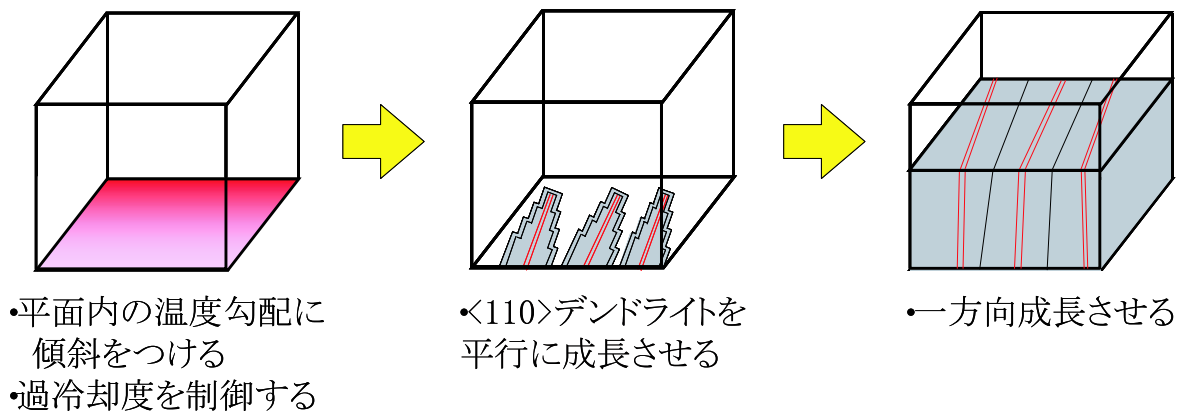


図 7.2 理想的な組織をもつ結晶作製のための指針





# 謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々のお世話になりました。この場をお借りして感謝の意を表します。

東北大学教授 中嶋一雄先生からは、大変やりがいのある研究のテーマと、良好な研究環境をいただいた上、終始熱心なご指導ご鞭撻を賜りました。また、常に本気で研究を行う姿に感銘を受けました。心より感謝申し上げます。

東北大学准教授 宇佐美德隆先生には、実験、研究発表、論文作成など研究全般に關して的確な指導、アドバイスを与えていただき、幾度となく窮地を助けていただきました。また、論文や予稿提出の際は、いつも期限ギリギリでご迷惑をおかけいたしました。心より感謝、謝罪申し上げます。

東北大学教授 米永一郎先生には、ご多忙にもかかわらず、本論文の主査としてご指導賜りました。また、審査の場以外でも、文章の書き方等、論文作成に關し細部に渡りご教授いただきました。心より感謝申し上げます。

東北大学教授 石原照也先生には、専門分野外にも関わらず、貴重な時間を割いて本論文を審査していただきました。心より感謝申し上げます。

東北大学教授 寺内正巳先生には、貴重な時間を割いて本論文を審査していただきました。また、審査の際には、大変有益な議論や的確な助言をしていただきました。心より感謝申し上げます。

北海道大学准教授 佐崎元先生には、研究内容のみならず、研究者としての心構えから非常に熱心なご指導いただきました。心より感謝申し上げます。

東北大学准教授 藤原航三先生には、実験や Si の結晶成長について非常に有益なご助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

東北大学助教 沓掛健太郎先生には、研究全般に対して、些細な疑問でも解決していただきました。心より感謝申し上げます。

東北大学助教 森下浩平先生には、研究発表やセミナーの際に的確な助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

東北大学教授 川添良幸先生、准教授 水関博志先生には、粒界エネルギーの計算で多大なご指導、ご協力いただきました。心より感謝申し上げます。

Norwegian University of Science and Technology Gaute Stokkan 先生には PVScan の測定に關してご協力いただきました。心より感謝申し上げます。

サムソーラー株式会社 藩伍根博士には、太陽電池作製にあたり、一からご指導いただきました。心より感謝申し上げます。

北陸先端科学技術大学院大学助教 大平圭介先生には、絶妙な比喻を用い、多くのアドバイスをいただきました。心より感謝申し上げます。

## 第7章 結論

京都大学助教 野瀬嘉太郎先生には、修士課程の研究でお世話になりました。心より感謝申し上げます。

東北大学中嶋研究室技官 岸本睦義さんには、実験でお世話になりました。心より感謝申し上げます。

東北大学中嶋研究室前秘書 前田祐子さんには、快適な研究室環境を整えていただきました。心より感謝申し上げます。

東北大学中嶋研究室秘書 井伊弘子さんには、短い間でしたが、各種手続きのお世話をしていただきました。心より感謝申し上げます。

東北大学博士課程3年 東海林雅俊君にはお互い助け合いながら切磋琢磨できました。心より感謝申し上げます。

東北大学博士課程 木村博充君、前田健作君、難波雅史君には、研究生活以外でもお世話になりました。心より感謝申し上げます。

東北大学中嶋研究室の卒業された先輩方、及び学生の皆様には、充実した研究生活をいただきました。心より感謝申し上げます。

空手道研心会 丹野廣伸師匠には心身共に鍛えていただきました。また、研心会OBの皆様、後輩の皆様には、多くの痛みを与えられ、与えました。心より感謝申し上げます。

最後に5年間の研究生活を経済面、精神面から支えてくださった両親に心より感謝します。

# 研究業績リスト

## 本研究に関する原著論文

1. I. Takahashi, N. Usami, R. Yokoyama, Y. Nose, K. Kutuskake, K. Fuiiwara and K. Nakajima, "Impact of Defect Density in Si Bulk Multicrystals on Gettering Effect of Impurities ", Japanese Journal of Applied Physics 47 (12), 8790-8792 (2008).
2. Y. Nose, I. Takahashi, W. Pan, N. Usami, K. Fujiwara and K. Nakajima, "Floating cast method to realize high-quality Si bulk multicrystals for solar cells ", Journal of Crystal Growth 311 (2), 228-231 (2009).
3. I. Takahashi, N. Usami, K. Kutsukake, K. Morishita and K. Nakajima, "A Computational Investigation of Relationship between Shear Stress and Multicrystalline Structure in Silicon", Japanese Journal of Applied Physics, (in press).
4. N. Usami, R. Yokoyama, I. Takahashi, K. Kutsukake, K. Fujiwara and K. Nakajima, "Relationship between grain boundary structures in Si multicrystals and generation of dislocations during crystal growth", Journal of Applied Physics, 107, 013511-013515 (2010).
5. I. Takahashi, N. Usami, K. Kutsukake, G. Stokkan, K. Morishita and K. Nakajima, "Generation mechanism of dislocation cluster in Silicon bulk multicrystals revealed by model crystal growth using artificially designed seed", Journal of Crystal Growth, (in press).

## 著書

- I. Takahshi, Y. Nose, N. Usami, K. Fujiwara and K. Nakajima, "Floating Cast method as a new growth method of bulk polycrystalline silicon for solar cells", proceeding book for IMR Workshop on Advanced Materials, Springer, pp149-256, 2007

## 国際会議発表

1. I. Takahashi, Y. Nose, K. Fujiwara, N. Usami and K. Nakajima, "A new growth method of bulk polycrystalline Si for solar cells", International workshop on Science and Technology of Crystalline Si Solar cells, Sendai, Japan, October, 2006.
2. I. Takahashi, Y. Nose, W. Pan, K. Fujiwara, N. Usami and K. Nakajima, "A new growth method based on casting for Si bulk crystals for solar cells", RENEWABLE ENERGY 2006, Makuhari Messe, Chiba, Japan, October, 2006.

## 第7章 結論

3. I. Takahashi, Y. Nose, K. Fujiwara, N. Usami and K. Nakajima, "A new growth method of bulk polycrystalline Si for solar cells", IMR Workshop on Advanced Materials, Sendai, Japan, March 2007.
4. I. Takahashi, N. Usami, R. Yokoyama, Y. Nose, K. Fujiwara and K. Nakajima, "Floating cast method as a new growth method to realize high-quality bulk multicrystalline silicon for solar cell", 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Fukuoka, Japan, 3-7 December 2007.
5. I. Takahashi, N. Usami, R. Yokoyama, K. Kutsukake, K. Fujiwara, K. Morishita and K. Nakajima, "A computational investigation of relationship between shear stress and multicrystal structure in Si", 3rd International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells Trondheim, NORWAY 3-5 June 2009.
6. I. Takahashi, N. Usami, K. Kutsukake, K. Morishita and K. Nakajima, "A Computational Investigation of Relationship Between Shear Stress and Multicrystal Structure in Si", 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials, Sendai Japan, 7-9 October 2009.

## 国内学会発表

1. 高橋勲、野瀬嘉太郎、藩伍根、宇佐美徳隆、藤原航三、中嶋一雄、「新成長法「核形成制御キャスト成長法」による太陽電池用 Si バルク結晶の成長と太陽電池特性評価」、金属材料研究所ワークショップ、東北大学、2005 年 9 月
2. 高橋勲、野瀬嘉太郎、藩伍根、沓掛健太郎、宇佐美徳隆、藤原航三、中嶋一雄、「核形成制御キャスト法」による太陽電池用 Si バルク結晶の成長」、金属材料研究所第 110 回講演会、東北大学、2005 年 11 月
3. 高橋勲、野瀬嘉太郎、藤原航三、宇佐美徳隆、中嶋一雄、「中心凝固キャスト成長法」による太陽電池用 Si バルク結晶の成長における冷却速度の影響」、第 53 回応用物理学関係連合講演会、武蔵工業大学、2006 年 3 月
4. 高橋勲、宇佐美徳隆、野瀬嘉太郎、横山竜介、藤原航三、中嶋一雄、「浮遊キャスト法による太陽電池用 Si バルク結晶の成長」、第 4 回「次世代の太陽電池発電システムシンポジウム」、東北大学、2007 年 6 月
5. 高橋勲、宇佐美徳隆、野瀬嘉太郎、横山竜介、藤原航三、中嶋一雄、「浮遊キャスト法により成長した高品質 Si バルク多結晶におけるゲッタリング効果」、第 68 回応用物理学学会学術講演会、北海道工業大学、2007 年 9 月
6. 高橋勲、宇佐美徳隆、横山竜介、沓掛健太郎、森下浩平、藤原航三、中嶋一雄、「シリコンバルク多結晶におけるせん断応力と多結晶組織との関係」、第 5 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、宮崎、2008 年 6 月

#### 7.1. 高品質な Si バルク多結晶作製のための指針

7. 高橋勲、宇佐美徳隆、横山竜介、沓掛健太郎、藤原航三、森下浩平、中嶋一雄、「Si バルク多結晶における粒界の方位関係とせん断応力との関係」、応用物理学会結晶工学分科会 2008 年年末講演会、東京、2008 年 12 月
8. 高橋勲、宇佐美徳隆、沓掛健太郎、横山竜介、森下浩平、中嶋一雄、「三次元有限要素応力解析による粒界の方位関係とせん断応力との関係」、第 56 回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、2009 年 3 月
9. 高橋勲、宇佐美徳隆、沓掛健太郎、森下浩平、中嶋一雄、「三次元有限要素解析による Si バルク多結晶の粒界の方位関係とせん断応力との関係」、第 6 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、朱鷺メッセ、2009 年 7 月

#### 受賞

1. ポスター賞 金属材料研究所第 110 回講演会、2005 年 11 月
2. ポスター賞 IMR Workshop on Advanced Materials, March 2007
3. イノベティブ PV 奨励賞 第 4 回「次世代の太陽電池発電システムシンポジウム」2007 年 6 月
4. Best Poster Award 4th Materials Science School for Young Scientists, December 2007
5. イノベティブ PV 奨励賞 第 6 回「次世代の太陽電池発電システムシンポジウム」2009 年 7 月



## 付 録 A Tersoff のポテンシャル

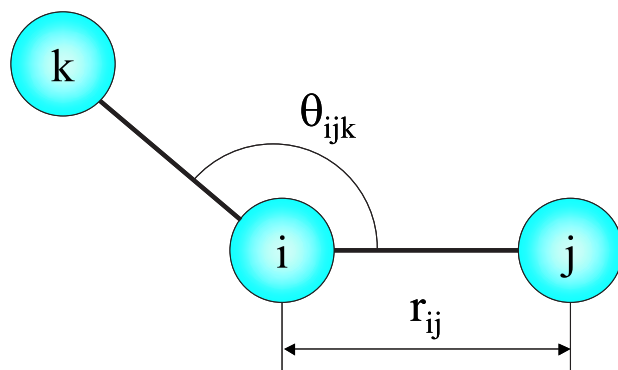


図 A.1 Tersoff ポテンシャル

Tersoff らにより考案された現在も広く利用されているポテンシャルである [1, 2]。共有結合原子に主に利用され、二体間の結合強度が配位数や結合間角度に依存する形となっている。図 A.1 のような原子の系全体のポテンシャルエネルギー  $E$  は各原子間の結合エネルギーの総和により次のように表される。

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} f_c(r_{ij}) \{a_{ij}f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})\} \quad (\text{A.1})$$

ここで、 $r_{ij}$  は原子  $i$ 、 $j$  間の距離である。 $f_R(r)$ 、 $f_A(r)$  はそれぞれ斥力項、引力項にあたり、以下に示すように Morse 型の指数関数で表されている。

$$\begin{aligned} f_R &= A \exp(-\lambda_1 r) \\ f_A &= -B \exp(-\lambda_2 r) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

また、 $f_c(r)$  はカットオフ関数とよばれ、結合を一定の距離で打ち切っている。また遠距離の原子間相互作用は無視されている。

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left\{ \frac{\pi}{2} (r - R) / D \right\} & R - D < r < R + D \\ 0 & r > R + D \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

$f_R(r)$ 、 $f_A(r)$  にかかる係数  $a_{ij}$ 、 $b_{ij}$  はこのポテンシャルを特徴付ける結合関数であり、原子



## 付録 A Tersoff のポテンシャル

$i$ 、 $j$  間の結合状態 (Bond Order) を意味している。

$$\begin{aligned} a_{ij} &= 1 \\ b_{ij} &= (1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{-1/2n} \\ \xi_{ij} &= \sum_{k(\neq i, j)} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \\ g(\theta) &= 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos\theta)^2} \end{aligned} \tag{A.4}$$

具体的には、結合  $i-j$  と隣り合う結合  $i-k$  が存在すると、図 A.1 のようにその角度  $\theta_{ijk}$  に応じて結合の状態が変化する形となる。

## 付 録 B 太陽電池動作原理

一般的な結晶 Si 太陽電池の断面模式図を図 B.1 に示す。この図のように p 型 Si を基板とし、表面側に p-n 接合をもち、表面に反射防止膜を、表面と裏面に電極を配置した構造を持っている。

ここで、太陽電池表面から入射した波長  $\lambda$  の光が、吸収され、電流として取り出される過程を考える。図 B.2 のように表面から深さ方向を  $x$  方向とし、1次元のキャリア拡散を考える。結晶表面を  $x = 0$  とし、n 型と p-n 接合の空乏層との界面を  $x = x_j$ 、空乏層の厚さを  $W$ 、裏面電極までの長さを  $H$  とする。このような太陽電池に波長  $\lambda$  の光が入ってきた時、表面から深さ  $x$  の位置で生成されるキャリアの数  $G(\lambda, x)$  は、

$$G(\lambda, x) = \alpha(\lambda) F(\lambda) [1 - R(\lambda)] \exp[-\alpha(\lambda) x] \quad (\text{B.1})$$

となる。なお、式中の文字の定義は表 B.5 にまとめて示してある。低注入、定常状態での、P 型 Si 中の少数キャリア電子の連続の式は、

$$G_n - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} + \frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = 0 \quad (\text{B.2})$$

と表され、同様に n 型 Si 中の少数キャリアホール連続の式は、

$$G_p - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} - \frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = 0 \quad (\text{B.3})$$

と表される。電流密度  $J$  は、電界によるドリフト電流と、キャリア濃度差による拡散電流の和であるので、電子、ホールそれぞれについて、以下の式で表すことができる。

$$J_n = q\mu_n n_p \vec{E} + qD_n \frac{dn_p}{dx} \quad (\text{B.4})$$

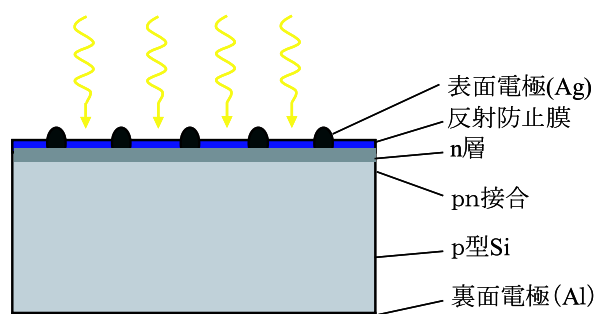


図 B.1 一般的な p-n 接合型 Si 太陽電池

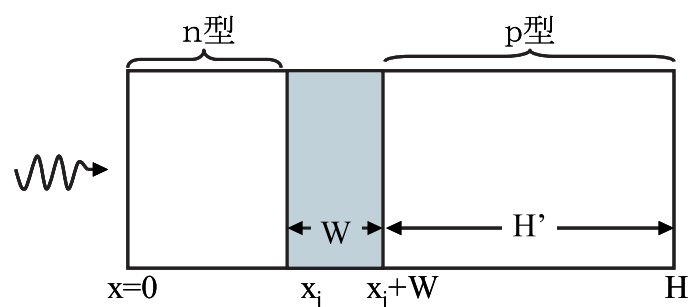


図 B.2 太陽電池断面の1次元モデル

$$J_p = q\mu_p p_n \vec{E} - qD_p \frac{dp_n}{dx} \quad (\text{B.5})$$

$p-n$  接合界面は急峻とし、ドーピング濃度は一定、つまり空乏層以外は電界がかかっていないとすると、 $n$  型 Si での連続の式は、式 (B.1)、(B.3)、(B.5) より、

$$D_p \frac{d^2 p_n}{dx^2} + \alpha F(1-R) \exp(-\alpha x) - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} = 0 \quad (\text{B.6})$$

と表される。この式の一般解は、

$$p_n - p_{n0} = A \cosh\left(\frac{x}{L_p}\right) + B \sinh\left(\frac{x}{L_p}\right) - \frac{\alpha F(1-R)\tau_p}{\alpha^2 L_p^2 - 1} \exp(-\alpha x) \quad (\text{B.7})$$

となり、境界条件として、 $x = 0$ 、 $x_j$  の時を考える。 $x = 0$ 、つまりセル表面において、表面再結合速度を  $S$  とすると、

$$D_p \frac{d(p_n - p_{n0})}{dx} = S_p(p_n - p_{n0}) \quad \text{at } x = 0 \quad (\text{B.8})$$

となる。また、空乏層に到達した過剰少数キャリアは空乏層内電界によってすぐに取り込まれ、電流となる。すなわち、 $n$  層と空乏層界面では過剰少数キャリア密度が十分小さいとすると、

$$p_n - p_{n0} \approx 0 \quad \text{at } x = x_j \quad (\text{B.9})$$

となる。これら 2 つの境界条件を式 (B.7) に当てはめると、 $n$  層内の過剰少数キャリアホールの密度は、

$$p_n - p_{n0} = \left[ \frac{\alpha F(1-R)\tau_p}{\alpha^2 L_p^2 - 1} \right] \left[ \frac{\left( \frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha L_p \right) \sinh\left(\frac{x_j - x}{L_p}\right) + e^{-\alpha x_j} \left( \frac{S_p L_p}{D_p} \sinh\left(\frac{x}{L_p}\right) + \cosh\left(\frac{x}{L_p}\right) \right)}{\left( \frac{S_p L_p}{D_p} \right) \sinh\left(\frac{x_j}{L_p}\right) + \cosh\left(\frac{x_j}{L_p}\right)} - e^{-\alpha x} \right] \quad (\text{B.10})$$

となり、空乏層に到達する過剰少数キャリアホールの電流密度は、

$$\begin{aligned} J_p &= -qD_p \left( \frac{dp_n}{dx} \right)_{x_j} \\ &= \left[ \frac{qF(1-R)\alpha L_p}{\alpha^2 L_p^2 - 1} \right] \left[ \frac{\left( \frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha L_p \right) - e^{-\alpha x_j} \left( \frac{S_p L_p}{D_p} \cosh\left(\frac{x_j}{L_p}\right) + \sinh\left(\frac{x_j}{L_p}\right) \right)}{\left( \frac{S_p L_p}{D_p} \right) \sinh\left(\frac{x_j}{L_p}\right) + \cosh\left(\frac{x_j}{L_p}\right)} - \alpha L_p e^{-\alpha x_j} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

となる。この光電流は、 $n$  層内でライフタイム、移動度、ドーピング濃度が均一であると仮定した場合の、 $p-n$  接合に集められる、 $n$  層内の過剰少数キャリアホールによる電流である。同様に  $p$  型 Si についても式 (B.1)、(B.2)、(B.4) を用い、境界条件として以下を当てはめる。

$$n_p - n_{p0} \approx 0 \quad \text{at } x = x_j + W \quad (\text{B.12})$$

$$S_n(n_p - n_{p0}) = -D_n \frac{dn_p}{dx} \quad \text{at } x = H \quad (\text{B.13})$$

ここで、W は空乏層の厚さ、H はセル全体の厚さである。式 (B.12) は p 層と空乏層の界面において過剰少数キャリアが十分小さいとし、式 (B.13) は裏面での再結合を表している。

これらの境界条件を用い、ドープ濃度が均一とすると、p 層内の過剰少数キャリア電子の密度は、

$$n_p - n_{p0} = \frac{\alpha F(1-R)\tau_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \exp[-\alpha(x_j + W)] \times \left\{ \cosh\left(\frac{x - x_j - W}{L_n}\right) - e^{-[\alpha(x - x_j - W)]} \right. \\ \left. - \frac{(\frac{S_n L_n}{D_n})[\cosh(\frac{H'}{L_n}) - \exp(-\alpha H')] + \sinh(\frac{H'}{L_n}) + \alpha L_n e^{-\alpha H'}}{(\frac{S_n L_n}{D_n})\sinh(\frac{H'}{L_n}) + \cosh(\frac{H'}{L_n})} \sinh\left(\frac{x - x_j - W}{L_n}\right) \right\} \quad (\text{B.14})$$

となる。そして、空乏層に到達する過剰少数キャリア電子の電流密度は、

$$J_n = qD_n \left( \frac{dn_p}{dx} \right)_{x_j+W} \\ = \frac{qF(1-R)\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \exp[-\alpha(x_j + W)] \\ \times \left\{ \alpha L_n - \frac{(\frac{S_n L_n}{D_n})[\cosh(\frac{H'}{L_n}) - \exp(-\alpha H')] + \sinh(\frac{H'}{L_n}) + \alpha L_n \exp(-\alpha H')}{(\frac{S_n L_n}{D_n})\sinh(\frac{H'}{L_n}) + \cosh(\frac{H'}{L_n})} \right\} \quad (\text{B.15})$$

となる。ここでの  $H'$  は図 B.2 に示してあるように p 層の厚さである。

また、空乏層内での電流  $J_{dr}$  は、電界の力が強いいため、光励起されたキャリアは再結合する前に空乏層外へとたどり着く。つまり、フォトンの吸収量と空乏層内での電流  $J_{dr}$  は等しくなり、その値は、

$$J_{dr} = qF(1-R)\exp(-\alpha x_j)[1 - \exp(-\alpha W)] \quad (\text{B.16})$$

となる。したがって、太陽電池セル全体の光生成電流密度  $J_L(\lambda)$  は、式 (B.11)、(B.15)、(B.16) の和になる。

$$J_L(\lambda) = J_p(\lambda) + J_n(\lambda) + J_{dr}(\lambda) \quad (\text{B.17})$$

実際に太陽電池が取り出せる電流密度  $J$  は、 $J_L(\lambda)$  と太陽光スペクトル  $\sigma(\lambda)$  の積となる。

$$J = \int J_L(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) d\lambda \quad (\text{B.18})$$

理想的な p-n 接合の I-V 特性は、

$$J = J_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right\} \quad (\text{B.19})$$

で表される。ここで  $J_0$  は逆方向飽和電流密度で、

$$J_0 = qn_i^2 \left( \frac{D_n}{N_A L_n} + \frac{D_p}{N_D L_p} \right) \quad (\text{B.20})$$

で表される。 $N_A$ 、 $N_D$  は p 側のアクセプタ濃度、n 側のドナー濃度で、 $n_i$  は真性キャリア濃度である。ここに先ほどの光により生成された電流を加えると、

$$J = J_L - J_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right\} \quad (\text{B.21})$$

で表すことができる。この式 (B.21) をグラフで表すと、図 B.3 のようになる。実線は光照射時、破線は暗状態の電流・電圧特性である。この時、図の第一象限の部分が外部に取り出せる起電力になる。今、太陽電池に負荷をつなぐ時、その負荷インピーダンスで動作点が定まり、一定の電圧で一定の電流が供給される。負荷インピーダンスがゼロの時の出力電流、すなわち、電流軸との交点を短絡電流  $J_{sc}$  と呼び、負荷インピーダンスが無限大の時の電圧、すなわち、電圧軸との交点を開放電圧  $V_{oc}$  と呼んでいる。直列抵抗が小さいと短絡電流は光生成電流に等しくなり、照射光量に比例する。開放電圧は式 (B.21) で  $J = 0$  より、

$$\begin{aligned} V_{oc} &= \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1\right) \\ &\approx \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

で与えられる。出力電圧は、

$$P = JV = J_L V - J_0 V \left\{ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right\} \quad (\text{B.23})$$

で表され、最大出力は最適負荷条件、すなわち、 $\partial P / \partial V = 0$  の条件の時の電流密度  $J_m$ 、電圧  $V_m$  から求まり、

$$\begin{aligned} P_{max} &= J_m V_m \\ &= FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc} \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

と表される。FF は曲線因子と呼ばれ、電流・電圧特性のふくらみを表し、理想的な太陽電池の場合には  $FF=0.82 \sim 0.83$  となる。エネルギー変換効率  $\eta$  は、入射光エネルギー  $P_{in}$  と 3 つのデバイスパラメータ  $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$ 、FF から

$$\eta = (FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc} / P_{in}) \times 100 \quad (\%) \quad (\text{B.25})$$

で与えられる。

直列抵抗が小さい場合、 $J_{sc} = J_L$  となるので、式 (B.25) の  $J_{sc}$  に式 (B.17) を代入し、式 (B.22) を用い、p 型 Si の拡散長  $L_n$  の関数として変換効率を表したグラフが図 B.4 である。この図では、バルクの少数キャリア拡散長が変換効率に大きな影響を与えていることを示している。すなわち、バルク内のキャリア再結合中心となる粒界や転位・亜粒界などを低減させることが重要である。

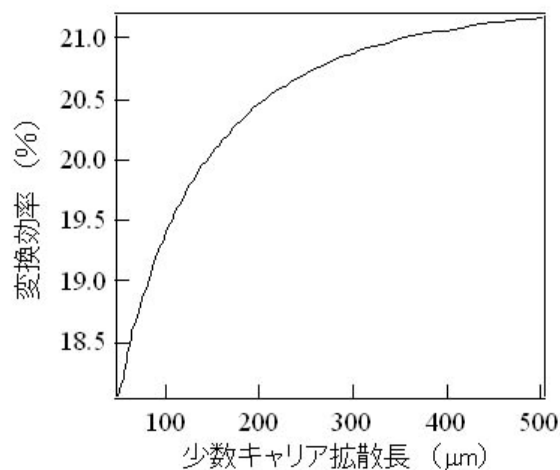
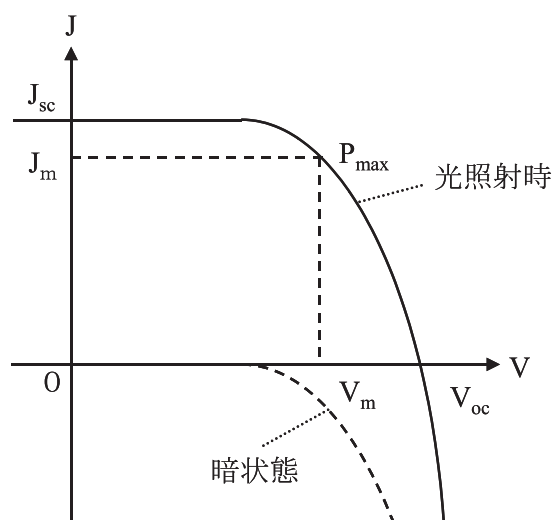


図 B.3 p-n 接合の太陽電池光照射時、暗状態の電流・電圧特性

図 B.4 少数キャリア拡散長と変換効率の関係

表 B.5 文字の定義

文字	物理量	添え字
$G(\lambda)$	光によるキャリア発生量	キャリアの種類 (n:電子、p:ホール)
$\alpha(\lambda)$	吸収係数	
$F(\lambda)$	太陽光スペクトル	
$R(\lambda)$	反射率	
n	電子密度	p 型、n 型、0 は平衡状態
p	ホール密度	p 型、n 型、0 は平衡状態
$\tau$	ライフタイム	キャリアの種類 (n:電子、p:ホール)
J	電流密度	キャリアの種類 (n:電子、p:ホール)
q	電気素量	
$\mu$	移動度	キャリアの種類 (n:電子、p:ホール)
$\tilde{E}$	空乏層での電界	
D	拡散係数	キャリアの種類 (n:電子、p:ホール)
L	拡散長	キャリアの種類 (n:電子、p:ホール)
S	表面再結合速度	キャリアの種類 (n:電子、p:ホール)





## Appendix    参考文献

- [1] J. Tersoff, 'EMPIRICAL INTERATOMIC POTENTIAL FOR SILICON WITH IMPROVED ELASTIC PROPERTIES', Physical Review B 38 (14), 9902-9905 (1988).
- [2] J. Tersoff, 'MODELING SOLID-STATE CHEMISTRY - INTERATOMIC POTENTIALS FOR MULTICOMPONENT SYSTEMS', Physical Review B 39 (8), 5566-5568 (1989).